

Kationische Pfropfung von Polyacylethylenimin auf Oxazolin-haltigen Copolymeren

Dissertation

Zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Andres Cabrera
aus Bogota
Kolumbien

genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
15.12.2004

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Frau Prof. Dr. G. Schmidt am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Clausthal in der Zeit von Januar 2001 bis Dezember 2004 angefertigt.

Vorsitzender der Promotionskommission:

Herr Prof. Dr. Mayer

Hauptberichterstatter:

Frau Prof. Dr. Schmidt

Berichterstatter:

Herr PD Dr. Schmidt

Herr PD Dr. Meuldijk

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mir direkt oder indirekt bei der Anfertigung dieser Arbeit und während meines Aufenthalts in Clausthal-Zellerfeld geholfen haben.

Frau Prof. Dr. G. Schmidt danke ich dafür, dass sie mir die Möglichkeit gegeben hat, in verschiedenen Bereichen der Polymerchemie zu arbeiten. Für ihr großzügige Unterstützung und ihr Vertrauen möchte ich mich ganz herzlich bedanken.

Herrn Dr. A. Schmidt und Herrn Dr. J. Meuldijk möchte ich für die Übernahme des Koreferates danken.

Dem Europäischen Graduierten Kolleg „Microstructural Control in Free-Radical Polymerisation“ danke ich für die Förderung dieser Arbeit und für die Möglichkeit, Kontakt mit verschiedenen Arbeitsgruppen zu haben.

Allen technischen und wissenschaftlichen Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie danke ich für die freundliche Zusammenarbeit und nette Arbeitsatmosphäre. Besonderer Dank gilt Herrn W. Bischof, Frau U. Köcher und Frau M. Heinz für die Analytik meiner Proben. Frau Dr. S. Meyn danke ich für die organisatorische Unterstützung und Frau S. Flakus, Frau W. Dempwolf und Herr B. Friedrichs für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Mein Dank gilt auch den Studenten, die zu Teilbereichen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich Frau Dipl. Ing. Amelia De Laca, Frau Cand. Chem. Kerstin von der Ehe und Herr Cand. Chem. Imad Samman Tahhan.

Frau Dipl. Chem. M. Böhme, Herrn W. Mootz und Herrn Prof. L. Pacheco danke ich für die Freundschaft und stete Unterstützung.

Ich danke allen Freunden die meine Zeit in Clausthal fröhlicher und angenehmer gemacht haben. Besonderer Dank gilt Herrn Dipl. Ing. B. Villalobos, Frau Dipl. Chem. S. Flakus, Herrn Dipl. Chem. M. Valencia, Herrn Dipl. Chem. A. Galeano, Frau Dipl. Ing. B. Vidic, Herr Dipl. Ing. A. Lopez, Frau Dipl. Ing. Z. Zuberova und Herrn Dipl. Ing. A. Tajonar.

Ich danke meiner Familie für ihre Hilfe und Verständnis.

Für meine Eltern.

Handle stets so, daß die Maximen deiner
Handlungen als Grundlage einer allgemeinen
Gesetzgebung dienen könnten.

I. Kant

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
1.1 Einleitung.....	1
1.2 Aufgabenstellung.....	2
2 Theoretische Grundlagen.....	3
2.1 Oxazoline.....	3
2.1.1 Darstellung von 2-Oxazolinen.....	4
2.1.2 Reaktionen von 2-Oxazolinen.....	7
2.1.3 2-Oxazoline in der Polymerchemie.....	12
2.2 Kationische Ringöffnungspolymerisation (CROP)	14
2.2.1 Initiierung.....	14
2.2.2 Wachstum.....	17
2.2.3 Abbruch und Übertragung.....	18
2.2.4 Einflussparameter bei der Kationischen Ringöffnungspolymerisation.....	19
2.2.5 Kationische Ringöffnungspolymerisation von 2-Oxazolinen.....	20
2.3 Pfpfropcopolymerisation	23
2.3.1 Polymerinduzierte Pfpfropcopolymerisation („grafting from“ Mechanismus)	23
2.3.2 Monomerinduzierte Pfpfropcopolymerisation („grafting onto“ Mechanismus)	25
2.3.3 Elektrophile Addition („grafting through“ Mechanismus)	26
2.4 Polymerblends.....	29
2.4.1 Physikalische Verträglichkeitsvermittlung.....	30
2.4.2 Reaktive Verträglichkeitsvermittlung.....	30
2.4.3 Andere Methoden.....	31
2.5 Rheologie.....	32
2.5.1 Das viskoelastische Verhalten	32
2.5.2 Idealisierte und mechanische Modelle.....	33
2.5.3 Schwingungsrheometrie.....	35
2.5.4 Rheologisches Verhalten von unterschiedlichen Polymersystemen.....	39
3 Experimentelle Grundlagen.....	42
3.1 Lösungspolymerisation von Acrylnitril-Copolymeren.....	42
3.2 Einführung der Oxazolinfunktionalität.....	42

3.3 Modifizierung mit elektrophilen Verbindungen.....	43
3.4 Pffropfcopolymerisation von 2-Oxazolin.....	44
3.5 Pffropfung von anderen Monomeren.....	45
3.6 Blendherstellung.....	46
3.7 Charakterisierung	46
3.8 Verwendete Substanzen.....	51
4 Ergebnisse und Diskussion.....	54
4.1 Voruntersuchungen.....	54
4.1.1 Bildung von cyclischen Iminoethern aus acrylnitrilhaltigen Copolymeren - Einfluss des Comonomers und des AN-Gehaltes.....	54
4.1.2 Reaktivität der am Polymer gebundenen substituierten 2-Oxazoline.....	60
4.2 Pffropfung von 2-Oxazolin auf Oxazoliniumsalz-basierten Makroinitiatoren.....	73
4.2.1 Einfluss der Lösungsmittel.....	77
4.2.2 Einfluss der Anzahl von Oxazolingruppen in der Hauptkette.....	78
4.2.3 Einfluss von Substituenten an der 4. Stelle des Oxazolinringes auf die Inititierbarkeit der Makroinitiatoren.....	80
4.2.4 Kinetische Untersuchung der Ringöffnungspffropfpolymerisation von 2-Oxazolin.....	82
4.2.5 Pffropfpolymerisation von anderen 2-Oxazolin.....	84
4.2.6 Pffropfung an anderen Acrylnitrilcopolymeren.....	86
4.2.7 Thermisches Verhalten der Pffropfcopolymere.....	87
4.2.8 Abbruch- und Terminierungsreaktionen.....	89
4.2.9 Fazit.....	91
4.3 Pffropfung von anderen cyclischen Monomeren.....	92
4.3.1 Verwendung anderer cyclischer Monomere.....	92
4.3.2 Änderung des Substitutionsgrades an der 4. Stelle des Oxazolinrings.....	93
4.3.3 Änderung des Substitutionsgrades am Kohlenstoff Nr. 5 des Oxazolinrings.....	94
4.3.4 Verwendung von unterschiedlichen Gegenionen.....	96
4.3.5 Fazit.....	98
4.4 Rheologische Untersuchung der Pffropfcopolymere.....	99
4.4.1 Synthese und Charakterisierung der Pffropfcopolymere.....	100
4.4.2 Rheologische Merkmale der Pffropfcopolymere.....	101
4.4.3 Vergleich der Pffropfcopolymere mit Polyoxazolin/SAN-Blends.....	106
4.4.4 Fazit.....	108

4.5 Kompatibilisierung von PA-6/SAN-Blends.....	109
4.5.1 Rheologie der Blends aus den hergestellten Pfcopolymeren und SAN.....	109
4.5.2 Poly(2-Ethyl-2-oxazolin)/SAN-Blends.....	113
4.5.3 Rheologische Untersuchung der Polyamid-6/G-Oxa- und Polyamid-6/SAN/ G-Oxa-Blends.....	114
4.5.4 PA-6/SAN-Blends.....	114
4.5.5 SAN/Polyamid-Blends mit 10% G-Oxa.....	116
4.5.6 Fazit.....	119
4.6 Pfcropfung von 2-Oxazolin auf PAN-Oberflächen.....	120
4.6.1 Pfcropfung auf SAN- und PAN-gefcropften Folien.....	121
4.6.2 Pfcropfung auf PAN-Partikeln.....	123
4.6.3 Pfcropfung auf dnnen PAN-Schichten.....	125
4.6.4 Fazit.....	126
5 Zusammenfassung... ..	127
6 Summary.....	130
7 Literaturverzeichnis.....	133
8 Anhang.....	141
9 Abkürzungsverzeichnis.....	149

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

In den letzten Jahren wurden in der Polymerforschung zwei große Ziele verfolgt. Einerseits besteht großes Interesse an der Verbesserung der existierenden Methoden zur Herstellung von Standardkunststoffen. Dies sind z. B. die Weiterentwicklung von Katalysatoren für die Polyolefinherstellung (PE, PP), die kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol und anderen Monomeren oder die phosgenfreie Synthese von Polycarbonat (PC). Andererseits betreibt der Polymerchemiker die Entwicklung von Spezialkunststoffen mit gezielten Eigenschaften für definierte Anwendungen. Beispiele dafür sind die Entwicklung von „atmungsaktiven“ Stoffen für Hochleistungsportler, die Synthese von Polymermembranen für Brennstoffzellen oder die Schwermetallentfernung aus Abwassersystemen, sowie die Kompatibilisierung von Polymerblends für die Herstellung von Ingenieurkunststoffen.

Bei dem zweiten Punkt sind Polymere mit reaktiven Gruppen und/oder mit definierten Architekturen von großer Bedeutung. Hier finden oxazolinhaltige Polymere zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten. Die Reaktivität der Oxazolinringe ist vergleichbar mit der Reaktivität sekundärer Amine. Deswegen reagieren Oxazolinringe mit elektrophilen Verbindungen unter Ringöffnung. Diese Reaktionen ermöglichen die Einführung von neuen Funktionalitäten in die Hauptkette und die Entwicklung von hochreaktiven Polymeren, die zur Reaktion mit anderen Polymerketten beim sogenannten „reactive blending“ eingesetzt werden können.

Amphiphile Pfpf- und Blockcopolymere haben auf Grund ihrer Tendenz, micellenartige Strukturen in Wasser zu bilden, viele potenzielle Anwendungsmöglichkeiten, zum Beispiel als nichtionische Emulgatoren in Wasserfarben, Lacken und Emulsionen. Besonderes Interesse hat in den letzten Jahren die kontrollierte Wirkstofffreisetzung erregt. Poly(ethylenimin) und Poly(N-acylethylenimin) sind erfolgreich als Micellenstabilisatoren in Arzneimittelverabreichern eingesetzt worden. Deswegen ist es interessant, amphiphile Pfpfocopolymere mit Poly(ethylenimin) und Poly(N-acylethylenimin) als Seitenketten herzustellen.

In vorherigen Arbeiten in unserem Arbeitskreis wurden durch die Verwendung substituierter 2- und 3-Aminoalkohole sowie von 2-Aminophenol durch Reaktionen in der Schmelze Oxazolin-, Benzoxazol- und Dihydrooxazinstrukturen in Poly(styrol-co-acrylnitril) eingeführt. Durch die Optimierung der verschiedenen Reaktions- und Prozessparameter konnten erstmals innerhalb

einer Reaktionszeit von 60 Minuten hohe Umsätze an den Nitrilgruppen erzielt werden (Abb. 1–1).

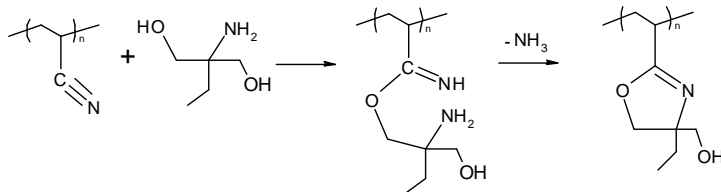


Abb. 1-1: Reaktion von AEPD mit SAN

1.2 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, neuartige Polymere durch Modifizierung und/oder Pfropfung von Polymeren mit cyclischen Iminoethern zu synthetisieren. Aus diesem Grund werden unterschiedliche Parameter untersucht, die die Ringöffnung von polymergebundenen 2-Oxazolinen beeinflussen. Die dabei entstehenden Produkte sollen neue Funktionalitäten bzw. Architekturen besitzen, die somit zu neuen mechanischen und chemischen Eigenschaften führen. Außerdem soll eine mögliche Anwendung der Produkte als Additive untersucht werden, die z. B. zur Bildung von stabilen Blends genutzt werden können. Die hergestellten Produkte sind dabei hauptsächlich bezüglich ihrer rheologischen Eigenschaften zu charakterisieren.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Oxazoline

Cyclische Iminoether oder Oxazoline wurden erstmals im Jahr 1884 hergestellt. Ihre Struktur wurde fünf Jahre später aufgeklärt [1, 2]. Schon 1892 erschien die erste umfangreiche Arbeit und immer wieder werden dieser Art von Verbindungen Übersichtsartikel gewidmet [3-17]. Oxazoline sind fünfatomige Heterocyklen mit Sauerstoff, Stickstoff und einer endocyclischen Doppelbindung. Diese Definition läßt drei verschiedene Strukturen zu, wobei die 2-Oxazoline am bekanntesten sind (Abb. 2-1).

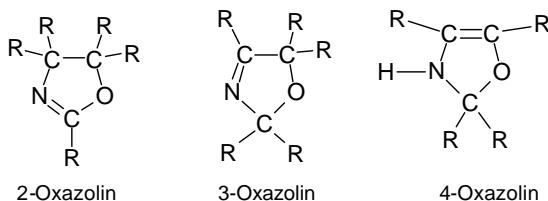


Abb. 2-1: Struktur von Oxazolinen

2-Oxazoline werden aufgrund ihrer leichten Cyclisierung und ihrer Beständigkeit gegen viele Reagenzien (RMgX , LiAlH_4 , CrO_3 , schwache Säuren und Basen) als Schutzgruppe für Carbonsäuren eingesetzt. Außerdem spielen sie schon seit vielen Jahren als optisch aktives Zwischenprodukt für die asymmetrische Synthese einer Vielzahl funktionalisierter organischer Verbindungen eine wichtige Rolle [18-26]. Mit ihrer Hilfe wurden neue und effizientere Verfahren zur Herstellung von verschiedenen organischen Verbindungen entwickelt [27].

Obwohl die Chemie der Oxazolinverbindungen seit mehr als 100 Jahren untersucht wird, erwachte in der Polymerchemie erst vor ca. 40 Jahren das Interesse an solchen Verbindungen [28, 29]. Mitte der 60er Jahre wurde die kationische Polymerisation von 2-Oxazolin entwickelt [30-34]. Heutzutage wächst die Anzahl von Publikationen über Polyoxazoline in der makromolekularen Chemie ständig und der Anwendungsbereich geht von nichtionischen Emulgatoren [35-37], Kontaktlinsen [38] bis hin zu Komplexbildungsreagenzien für die DNA in der Gentherapie [39-41]. Poly(oxazoline) sind die Ausgangsstoffe für das lineare Poly(ethylenimin), außerdem sind Verbindungen wie 2-Methyl-1,3-oxazolin, 2-Ethyl-1,3-oxazolin,

2-Isopropenyl-1,3-oxazolin oder 2-Fettalkyl-1,3-oxazoline kommerziell erhältlich und werden deswegen häufig in der Synthese oder Modifizierung von Polymeren eingesetzt.

2.1.1 Darstellung von 2-Oxazolinen

2.1.1.1 Aus Nitrilen und Aminoalkoholen

Die Darstellung von 2-Oxazolinen aus aliphatischen und aromatischen Nitrilen wurde erstmals von WITTE und SEELIGER durchgeführt [42, 43]. Mit dieser Methode sind durch Verwendung substituierter Aminoalkohole verschiedene Oxazoline zugänglich. Dabei werden schwache Lewis-Säuren (z. B. Zinn-, Zink-, Kupfer-, Cobalt- und Nickelsalze) als Katalysatoren verwendet. Diese Methode ist die am meisten verwendete in der Polymerchemie. Durch Umsetzung von chiralen Aminoalkoholen sind optisch aktive Oxazoline hergestellt worden. Mit dieser Methode sind auch Bisoxazoline zugänglich (Abb. 2-2).

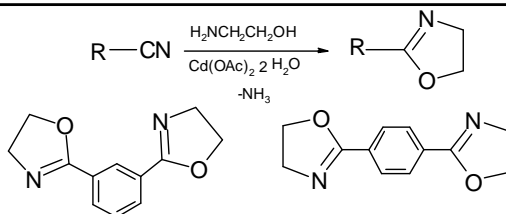


Abb. 2-2: Erhältliche Oxazoline und Bisoxazoline aus der Reaktion von Nitrilverbindungen

2.1.1.2 Aus Carbonsäuren und Aminoalkoholen

Eine der ersten entwickelten Methoden zur Herstellung von 2-Oxazolinen ist die Reaktion von Carbonsäuren mit 2-Aminoalkoholen. Dabei können unter milden Bedingungen hohe Ausbeuten erzielt werden. Allerdings erfordert die Reaktion die azeotrope Entfernung von Wasser und die Zugabe von Triethylamin und Triphenylphosphin. Dadurch wird dieses Herstellungsverfahren erschwert (Abb. 2-3) [44, 45].

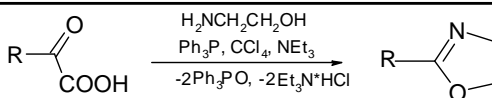


Abb. 2-3: Herstellung von 2-Oxazolinen aus Carbonsäuren und 2-Aminoalkoholen

2.1.1.3 Aus Nitrilen und Epoxiden

2-Phenyl-2-oxazolin kann, ausgehend von Ethylenoxid und Benzonitril, unter Schwefelsäurekatalyse hergestellt werden [46]. Durch Zusatz von Bortrifluoridetherat können aus substituierten Epoxiden die entsprechenden 2-Oxazoline hergestellt werden (Abb. 2-4) [47, 48].

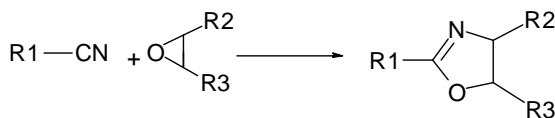


Abb. 2-4: Herstellung von 2-Oxazolen aus Nitrilen und Epoxiden

2.1.1.4 Aus Hydroxyethylcarbonsäureamiden

Die Dehydratisierung von *N*-2-Hydroxyethylcarbonsäureamiden, die leicht aus den entsprechenden Carbonsäurechloriden bzw. Carbonsäuren oder Carbonsäureestern durch Umsetzung mit Aminoalkoholen erhältlich sind, ist eine häufig eingesetzte Methode zur Oxazolinherstellung [49-52]. Verschiedene Systeme sind für die Cyclisierung in der Literatur zu finden, wie z. B. mit Thionylchlorid [53, 54], Sulfonylchlorid [55, 56], Triphenylphosphin [57], Phosphorpentoxid [58], POCl₃ [59], Mischungen aus organischer und anorganischer Säure und andere Kombinationen [60-62]. Eine der effektivsten Methoden ist der Einsatz des Vilsmeier-Reagenzes (Abb. 2-5) [63].

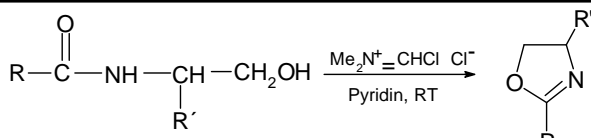


Abb. 2-5: Herstellung von 2-Oxazolen mit dem Vilsmeier-Reagenz

Es wurde ein Verfahren für die Dehydratisierung von *N*-2-Hydroxyethylcarbonsäureamiden zur Herstellung von 2-Oxazolen in der Gasphase mit Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder Magnesium Katalysatoren entwickelt. Auch mit einem Ti(OBu)₄-Katalysator konnte die Cyclisierung durchgeführt werden [64]. Die Dehydratisierung von Halogenamiden ist eine Variante dieser Methode (Abb. 2-6).

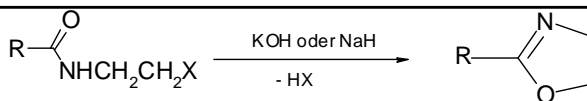


Abb. 2-6: Herstellung von 2-Oxazolinen aus N-2-Hydroxyethylcarbonsäureamiden oder Halogenamiden

2.1.1.5. Aus Isocyanaten

Mit dieser Methode können (in der 2-Stellung) unsubstituierte Oxazoline hergestellt werden. Dafür wird Silbercyanid als Katalysator verwendet. Die Reaktion kann auch durch Cyclisierung von Hydroxyethylisocyanaten mit Kupferoxid als Katalysator durchgeführt werden (Abb. 2–7) [65].

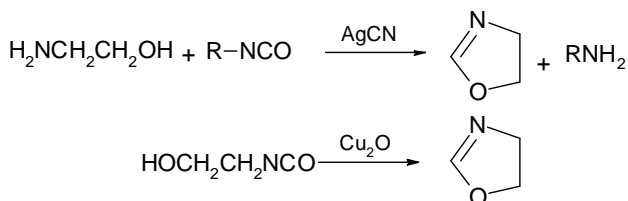


Abb. 2-7: Herstellung von 2-Oxazolinen aus Isocyanate

2.1.1.6 Aus Imidsäureestern

Durch Mikrowellenbestrahlung von Aminoalkoholen und Imidsäureestern wurden 2-Oxazoline in hohen Ausbeuten hergestellt. Imidsäureester sind aus primären Amiden zugänglich (Abb. 2-8) [66].

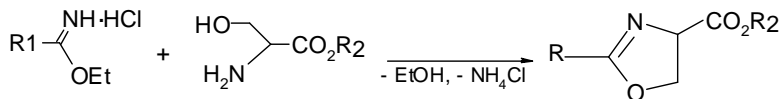


Abb. 2-8: Herstellung von 2-Oxazolinen aus Imidsäureestern

2.1.1.7 Aus Acylaziridinen

Die Reaktion läuft ohne Katalysatoren bei 150 °C oder unter Zusatz von Lewis-Säuren bei niedrigen Temperaturen ab (Abb. 2-9) [67, 68].



Abb. 2-9: Herstellung von 2-Oxazolinen aus Acylaziridinen

2.1.2 Reaktionen von 2-Oxazolinen

Oxazoline weisen vielseitige Reaktionsmöglichkeiten auf, die von den Reaktionspartnern, den Reaktionsbedingungen und den Substituenten abhängen. Deshalb finden diese Verbindungen zahlreiche Anwendungen in der Polymerchemie (Abb. 2-10) [28, 69-71].

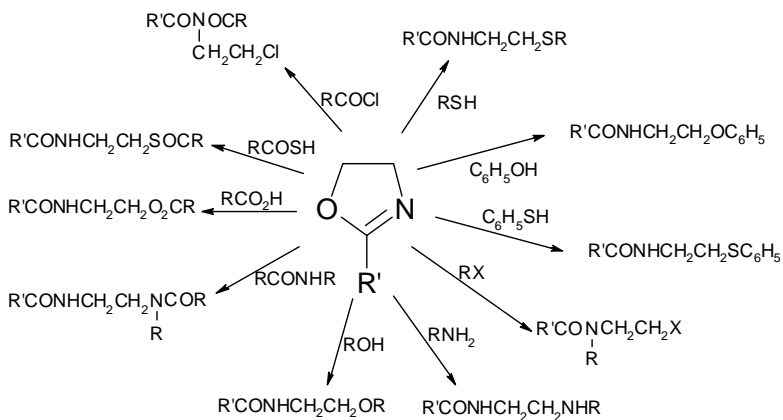


Abb. 2-10: Reaktionen von 2-Oxazolinen

2-Alkyl-2-oxazoline reagieren mit Aldehyden ohne Ringöffnung. In diesem Fall findet eine Kondensation an dem α -Kohlenstoffatom in der 2-Stellung statt. Auf diese Weise reagiert 2-Ethyl-4,4-dimethyl-2-oxazolin mit Paraformaldehyd bei 120 °C unter Entstehung von [1,1-bis(Hydroxymethyl)ethyl]-4,4-dimethyl-2-oxazolin [72]. Das Produkt kann bei höheren

Temperaturen dehydratisiert werden, um das bifunktionelle Monomer 2-Vinyloxazolin herzustellen (Abb. 2-11) [73].

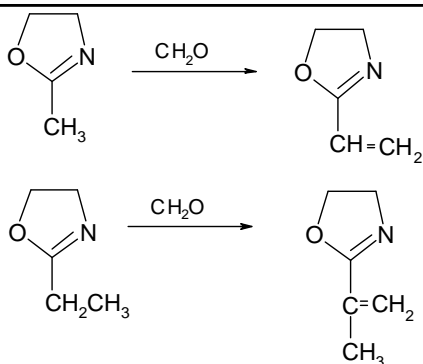


Abb. 2-11: Synthese von bifunktionellen Monomeren mit Aldehyden

Die Reaktion von aromatischen Aldehyden mit 2-Methyl- oder 2-Ethyl-2-oxazolin unter Zinkchloridkatalyse ergibt eine ganze Reihe von funktionalisierten Monomeren (Abb. 2-12) [74-78].

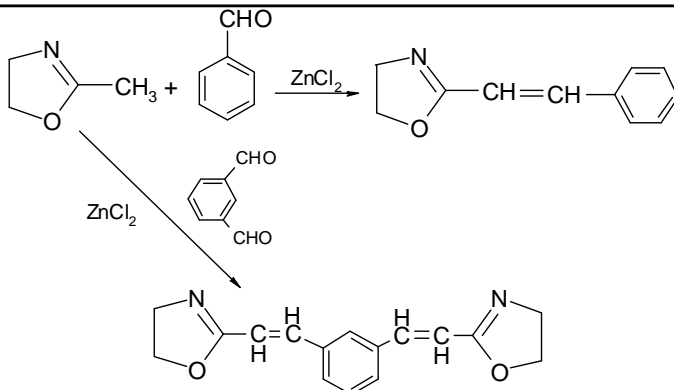


Abb. 2-12: Reaktion von 2-Oxazolinen mit aromatischen Aldehyden

Die Reaktion von Epoxiden mit unsubstituierten 2-Oxazolinen in Anwesenheit von Lithiumchlorid ergibt ein Additionsprodukt, das 1-Aza-4,6-dioxabicyclo[3.3.0]octan oder sogenannte „Bicyclic Amid Acetal“ [4, 5, 79]. Ausgehend von Ethylenoxid und 2-Phenyl-2-oxazolin wird das

1-Aza-5-phenyl-4,6-dioxabicyclo-[3.3.0]octan erzeugt (Abb. 2-13). Bei der Reaktion von Dicarbonsäureanhydriden mit „Bicyclic Amid Acetals“ bei 140 °C bildet sich ein linearer Poly(amidester). Diese Art von Verbindungen hat eine potenzielle Anwendung bei der Formulierung von Harzen.

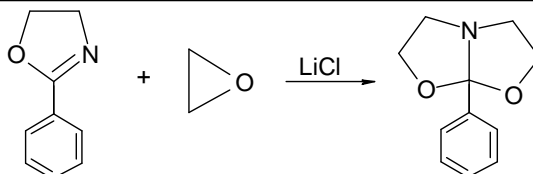


Abb. 2-13: Reaktion von 2-Oxazolinen mit Epoxiden

2-Methyl-2-oxazolin reagiert mit Phenylisocyanat unter Bildung des 1:1 oder 1:2 Adduktes ohne Ausbildung von Nebenprodukten (Abb. 2-14). Eine mögliche Anwendung dieser Reaktion liegt ebenfalls in der Entwicklung von Harzen [80].

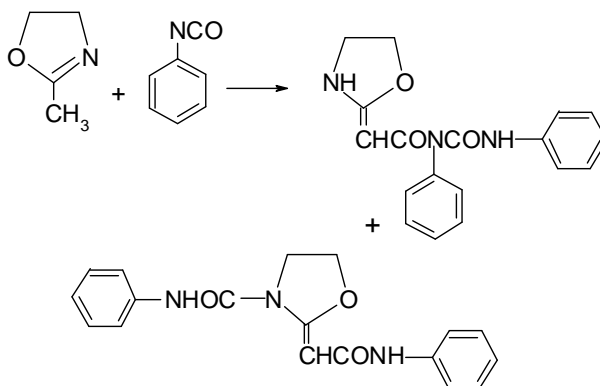


Abb. 2-14: Reaktion von 2-Oxazolinen mit Phenylisocyanat

Mit Phenolen oder Thiophenolen reagieren 2-Oxazoline unter Entstehung von Etheramiden bzw. Thioetheramiden [81]. 2-Carboxyalkyl-2-oxazoline können aus der Reaktion von 2-Isopropenyl-2-oxazolin mit 3-Mercaptopropionsäure erzeugt werden. In einem anschließenden Syntheseschritt können diese Verbindungen polymerisiert werden (Abb. 2-15) [82].

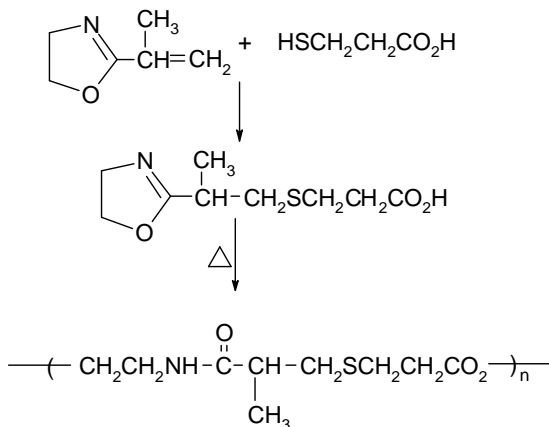


Abb. 2-15: Reaktion von 2-Isopropenyl-2-oxazolin mit 3-Mercaptopropionsäure

Da 2-Oxazoline sich wie sekundäre Amine verhalten, sind die Reaktionen mit elektrophilen Spezies die am meisten angewendeten und untersuchten. Die Art der Ringöffnung hängt dabei von kinetischen und thermodynamischen Parametern ab, wobei Esteramine oder Esteramide synthetisiert werden können (siehe Kap. 4-2). Im Folgenden werden dazu unterschiedliche Reaktionen vorgestellt. Eine ausführliche Darstellung und weitere Reaktionen können in der Literatur gefunden werden [83-87].

Beim Erhitzen von 2-Phenyl-2-oxazolinhydrochlorid wird das *N*-(2-Chlorethyl)benzamid gebildet. Dieselbe Verbindung reagiert beim Erwärmen in Wasser nach zwei Minuten zu 2-Aminoethylbenzoathydrochlorid (Abb. 2-16) [88].

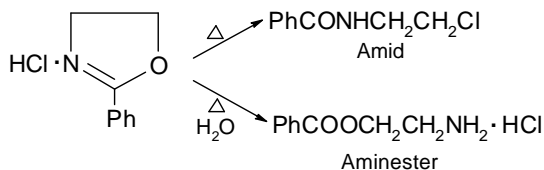


Abb. 2-16: Reaktionen von 2-Phenyl-2-oxazolin-hydrochlorid

Oxazoline werden durch Mineralsäuren hydrolysiert. Mit dieser Methode wird aus 2-Phenyl-5-methyl-4-carboxy-2-oxazolin DL-Threonin in hohen Ausbeuten hergestellt (Abb. 2-17).

Chloramphenicol kann auch aus einem substituierten 2-Oxazolin und Salzsäure erhalten werden [89, 90].

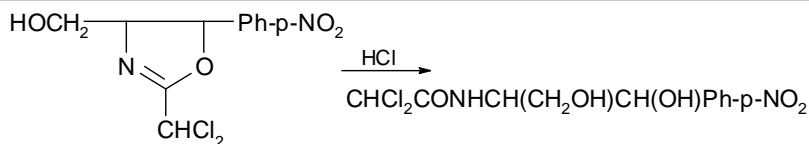


Abb. 2-17: Synthese von DL-Threonin aus 2-Phenyl-5-methyl-4-carboxy-2-oxazolin

Nach Erwärmung von 2-(*p*-Nitrophenyl)-2-oxazolin mit Benzoessäurechlorid bildet sich *N*-(2-Chlor-ethyl)-*N*-benzoessäurechlorid-*p*-nitrobenzamid. Dasselbe Produkt wird auch durch Reaktion von 2-Phenyl-2-oxazolin mit *p*-Nitrobenzoessäurechlorid erhalten. Beim Erhitzen von 2-Phenyl-2-oxazolin mit *p*-Nitrobenzoessäure in einem Dampfbad wird hingegen Benzamidoethyl-*p*-nitrobenzoat erzeugt. Die Erwärmung von 2-(*p*-Nitrophenyl)-2-oxazolin mit Benzoessäure für 15 Minuten bildet das (*p*-Nitrobenzamid)ethylbenzoat (Abb. 2-18) [6].

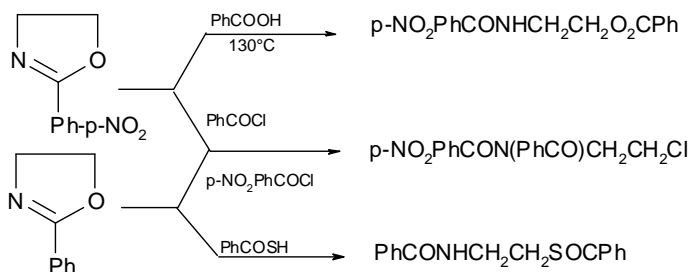


Abb. 2-18: Verschiedene Reaktionen von 2-Phenyl-2-oxazolin und 2-(*p*-Nitrophenyl)-2-oxazolin

Beim Versetzen von 2-Oxazolinen mit Carbonsäureanhydriden und anschließender Zugabe von Wasser bildet sich das entsprechende Esteramid. Tris-acetoxymethyl-acetamidomethan wird ausgehend von 2-Methyl-4,4-bis-acetoxymethyl-2-oxazolin und Essigsäureanhydrid mit dieser Methode hergestellt (Abb. 2-19) [91].

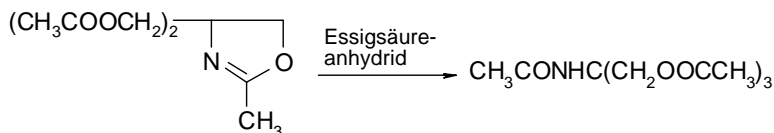


Abb. 2-19: Reaktion von 2-Oxazolinen mit Carbonsäureanhydriden

2.1.3 2-Oxazoline in der Polymerchemie

Die Anwendungen, die 2-Oxazoline in der Polymerchemie gefunden haben, können in zwei Bereiche unterteilt werden. Einerseits werden aus bifunktionellen Monomeren oder durch Polymermodifizierung, reaktive Polymere mit „geschlossenen“ Oxazolinringen hergestellt, die bei der Kompatibilisierung von Blends, als Kettenverlängerer [92-107], Vernetzer oder Stabilisatoren von Dispersionen eingesetzt werden [108-112]. Andererseits gibt es die Ringöffnungspolymerisationsprodukte der 2-Oxazoline, die unter anderem bei der Darstellung von Wasserfarben, nichtionischen Emulgatoren oder Verträglichkeitsvermittlern eingesetzt werden können [28,29,113-115]. Beide Arten von Materialien sind kommerziell erhältlich und werden industriell eingesetzt (Abb. 2-20) [116, 117].

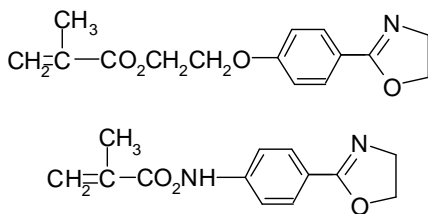


Abb. 2-20: Bifunktionelle Monomere mit 2-Oxazolinen

Oxazolinfunktionalisierte Polymere zeigen eine große Reaktivität in Anwesenheit von Carbonsäuren, Phenolen, Thiophenolen, Epoxiden und anderen Verbindungen. Deswegen sind solche funktionalisierten Copolymere in der Kompatibilisierung von Blends eingesetzt worden. Polymere mit cyclischen Oxazolinfunktionen werden meist durch radikalische Pfropfreaktion oder durch Polymermodifizierung hergestellt. Mit Hilfe von Peroxiden als Radikalbildner kann Ricinoloxyzolinmaleinat bei 200-215 °C und Reaktionszeiten von 2-15 Minuten auf PP gepfropft werden [118].

Neben der kationischen Ringöffnungspolymerisation (siehe Kap. 2.2) können 2-Oxazoline alternierende Ringöffnungspolymerisationen ohne Katalysator mit Acrylsäure, Acrylamid, β -Butyrolacton oder 3-Hydroxypropylacrylat initiieren (Abb. 2-21) [119-123]. 2-Vinyl- oder 2-Isopropenyl-2-oxazolin können radikalisch und kationisch polymerisiert werden. Daher sind sie potentielle Monomere bei der Entwicklung von Hydrogels, Klebstoffen und Lacken dar. Mit Acryl-, Methacryl-, Acrylamid- und Methacrylamidgruppen funktionalisierte aromatische 2-Oxazoline sind wegen ihrer verbesserten Hydrolyse-Resistenz erfolgreich bei der Bildung von wasserstabilen Lacken eingesetzt worden (Abb. 2-20) [28].

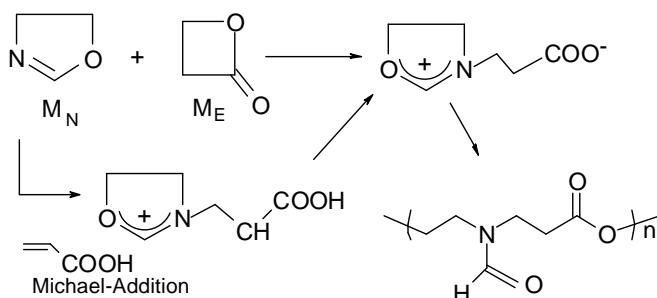


Abb. 2-21: Alternierende Ringöffnungspolymerisation von 2-Oxazولين

Poly(*N*-acylethylenimine) sind in der Lage, durch die Ausbildung von intermolekularen Wechselwirkungen in bestimmten Konzentrationsbereichen verträgliche Blends mit Polyvinylchlorid und Polyvinylidenfluorid zu bilden. Beim unverträglichen Polymersystem Poly(phenylenoxid)/Poly(ethylen- α -acrylsäure) lässt sich Poly(styrol-*b*-2-ethyl-2-oxazolin) bereits in kleinen Mengen erfolgreich als Verträglichkeitsvermittler einsetzen [124] (Abb. 2-22).

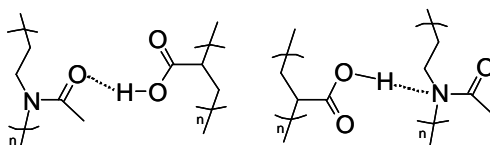


Abb. 2-22: Wasserstoffbrücken zwischen *N*-Acylethylenimininen und Acrylsäure bei der Kompatibilisierung von Poly(phenylenoxid)/Poly(ethylen- α -acrylsäure) mit Poly(styrol-*b*-2-ethyl-2-oxazolin)

2.2 Kationische Ringöffnungspolymerisation (KROP)

Drei Gruppen von Monomeren lassen sich kationisch polymerisieren: elektronenreiche Olefinderivate mit elektronenreichen Substituenten (z. B. Vinyl ether), Moleküle mit heteronuklearen Mehrfachbindungen (z. B. Aldehyde, Ketone) und Ringe mit Heteroatomen. In Abbildung 2-23 sind Heterocyclen dargestellt, die kationisch polymerisierbar sind. Einige davon werden industriell hergestellt, wie z. B. Polyacetale, Polytetrahydrofuran, Polyethylenimine und Polysiloxane. Ionische Polymerisationen in Lösung verlaufen nach einem Kettenmechanismus, wobei die Reaktionsträger Ionen sind. Die aktiven Kettenenden liegen nicht frei vor, sondern es befindet sich aufgrund der Elektroneutralität der Lösung ein Gegenion in ihrer Nähe. Start- und Wachstumsschritt sind die Elementarreaktionen kationischer Polymerisationen. Es finden allerdings Übertragungs-, Isomerisierungs- und Abbruchnebenreaktionen statt [125-130].

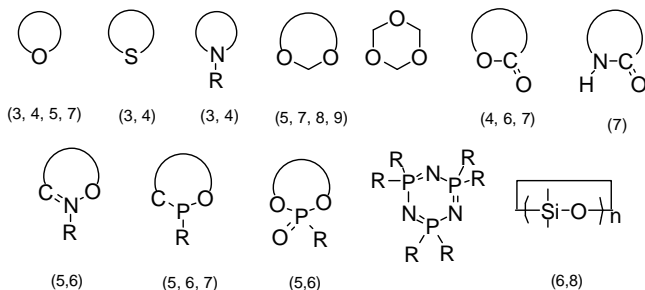


Abb. 2-23: Polymerisierbare Heterocyclen – in Klammern stehen die möglichen Ringgrößen

2.2.1 Initiierung

Die Initiierung kationischer Polymerisationen kann mittels Brönsted-Säuren (z. B. HClO_4 , H_2SO_4), Lewis-Säuren (AlCl_3 , TiCl_4 , BF_3) und Carbenium- oder Oniumsalzen z.B. Triphenylmethylperchlorat $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^+[\text{ClO}_4]^-$ erfolgen [131].

2.2.1.1 Brönsted-Säuren

Protonische Säuren können als die bessere Möglichkeit für eine saubere Initiierung der Polymerisation betrachtet werden. Allerdings wird wegen unterschiedlicher Gleichgewichte bei der Dissoziation und bei der Bildung von Dimeren, die gleichzeitig Gleichgewichte bilden, die

mechanistische Erklärung der Initiierung erschwert. Auch die Bildung von Aggregaten, Ionenpaaren usw. muss in diesem Fall berücksichtigt werden (Abb. 2-24).

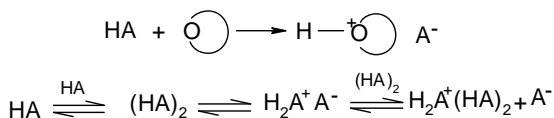


Abb. 2-24: Initiierung mit Brönsted-Säuren

Bei der Mischung von HF mit BF₃ oder SbF₅ bilden sich Säuren mit komplexen Anionen aus, die eine niedrige Nukleophilie besitzen und dadurch eine höhere Stabilität der Makrokationen verursachen. Die Stabilität von komplexen Anionen nimmt in der folgenden Reihe ab [132, 133]:

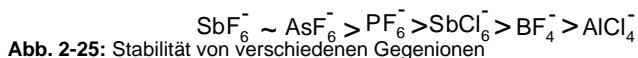


Abb. 2-25: Stabilität von verschiedenen Gegenionen

2.2.1.2 Lewis-Säuren

Die Initiierung mit Lewis-Säure wird mit Hilfe eines Co-Initiators durchgeführt. Dabei entstehen reaktive Spezies, die die Monommoleküle ionisieren können [134,135] (Abb. 2–26).

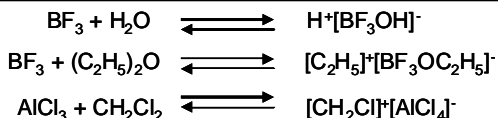


Abb. 2-26: Ionisierung von verschiedenen Lewis-Säuren

2.2.1.3 Carbenium-Ionen

Folgende Verbindungen können unterschieden werden:

- Carbenium-Ionen

Die bekanntesten stabilen Carbeniumsalze sind die Triphenylmethyliumsalze, die die Polymerisation von Olefinen durch direkte Addition initiieren können (Abb. 2–27) [136-137].

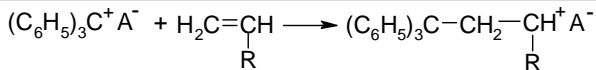


Abb. 2-27: Initiierung mit einem Triphenylmethyliumsalz

- Alkoxy-carbeniumionen

Alkoxy-carbenium-Ionen wurden zuerst von OLAH hergestellt und bei der Ionisierung von 1,3-Dioxolan eingesetzt [138] (Abb. 2-28).

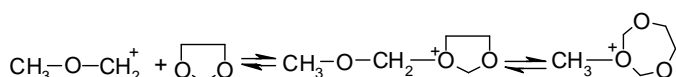


Abb. 2-28: Initiierung mit einem Alkoxy-carbeniumsalz

- Oxocarbeniumionen

Diese Verbindungen können aus der Reaktion von Säurehalogeniden mit Silbersalzen von BF_3 , PF_5 , SbCl_5 oder SbF_5 hergestellt werden (Abb. 2-29) [139].

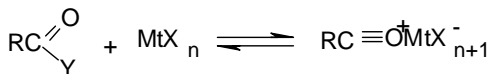
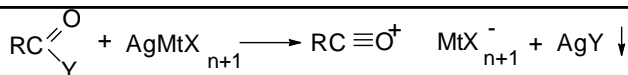


Abb. 2-29: Initiierung mit einem Oxocarbeniumsalz

- Kovalente Initiatoren

Methylierungsreagenzien wie z. B. Methyltriflat werden häufig bei der Polymerisation von Heterocyclen eingesetzt. Die Initiierung von THF mit Ethyltriflat (Abb. 2-30) konnte direkt mit ^1H -NMR-Spektroskopie beobachtet werden [140-142].

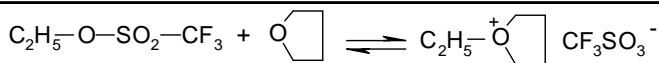


Abb. 2-30: Initiierung mit Ethyltriflat

Die Initiierung von Oxazolinen mit Alkylbromid und Alkyljodid fällt unter dieselbe Klassifikation, wobei im letzten Fall eine Ringöffnung und somit eine reversible Terminierung stattfindet (Abb. 2-31) [143].

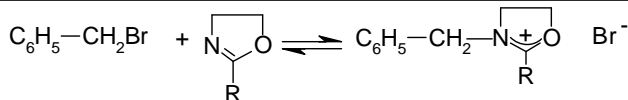


Abb. 2-31: Initiierung mit einem Alkylhalogenid

- Oniumionen

Oxonium-, Sulfonium- und Ammoniumionen sind seltener verwendete Initiatoren, obwohl Trialkyloxoniumsalze wegen ihrer starken Methylierungsfähigkeit eingesetzt worden sind (Abb. 2-32) [144].

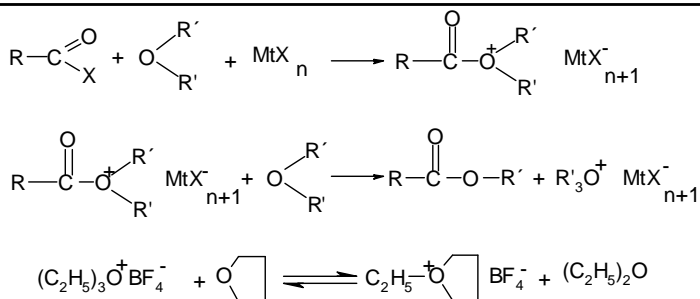


Abb. 2-32: Synthese von Trialkyloxoniumsalzen und Initiierung mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat

2.2.2 Wachstum

Die Polymerkette wächst durch wiederholte Anlagerung von Monermolekülen an das Makrokation. Dabei wird die wachsende Spezies durch Delokalisierung der positiven Ladung stabilisiert. Die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion hängt u. a. von der Monomerstruktur, der Art des Lösungsmittels, dem Gegenion und der Temperatur ab. Für ein und dasselbe Monomer können dabei je nach Initiator und Lösungsmittel große Unterschiede gefunden werden. Lebende Polymerisationen zeichnen sich durch wieder einsetzende Polymerisation nach erneuter Zugabe von Monomeren aus. Es gibt eine lineare Änderung von Molmasse und Umsatz mit zunehmender Reaktionszeit und die resultierenden Molmassenverteilungen sind eng ($\text{Pd} < 1,2$).

Lebende Polymerisationen liegen vor, wenn folgender Zusammenhang gilt $K_t \gg K_p$ ($\gg K_t = K_{tr} \geq 0$).

2.2.3 Abbruch und Übertragung

Die Reaktion mit dem Gegenion ist eine wichtige Abbruchreaktion bei der Polymerisation von cyclischen Ethern. Hierbei verliert das Gegenion ein Halogenid-ion und es bildet sich ein Alkylhalogenid (Abb. 2-33).

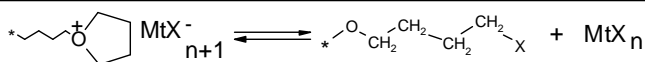


Abb. 2-33: Reaktion mit dem Gegenion

Die Reaktion mit Nukleophilen wie z.B. Wasser spielt auch eine wichtige Rolle und in manchen Fällen hängt die Molmasse direkt von der Reinheit von Monomeren und Lösungsmitteln ab (Abb. 2-34).

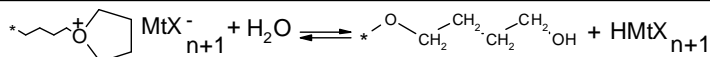


Abb. 2-34: Abbruchreaktion mit Wasser

Das Makrokation kann mit der Polymerkette reagieren. Der Angriff kann intermolekular (Übertragung) oder intramolekular (sog. back biting) erfolgen (Abb. 2-35).

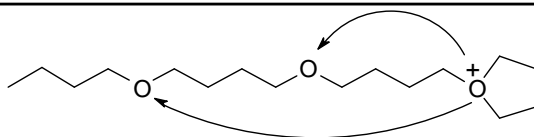


Abb. 2-35: „Back-biting“-Reaktion

Eine temporäre reversible Terminierungsreaktion findet bei der Polymerisation von 2-Oxazolinen mit Alkylhalogeniden statt (Abb. 2-36).

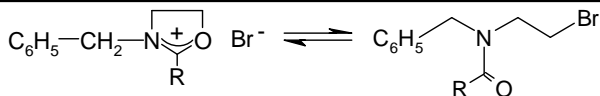


Abb. 2-36: Reversible Terminierung von 2-Oxazolinen mit einem Alkylhalogenid

2.2.4 Einflussparameter bei der kationischen Ringöffnungspolymerisation

2.2.4.1 Konformation der Ringe

Die Geometrie von heterocyclischen Monomeren, die in erster Linie von der Anzahl an Atomen und ihren Bindungen abhängt, bestimmt ihre Ringspannung, die eine wichtige Triebkraft für die Ringöffnungspolymerisation ist. Die Ringspannung kann als die Differenz zwischen den Summen der Winkel zwischen jeder Bindung für das lineare und das cyclische Molekül betrachtet werden. Andere Einflüsse, wie die Wechselwirkungen zwischen den am Ring gebundenen Atomen oder freien Elektronenpaaren, sind ebenfalls zu beachten [29,131].

Tabelle 2-1: Ringspannung von Heterocyclen und ihre Cycloalkan-Analoga (in kcal/mol) [145]

n					
3	27,4	27,3	-	26,9	19,8
4	26,0	25,5	-	-	19,7
5	6,0	5,6	6,2	5,8	1,97
6	-0,02	1,2	0	-0,15	-0,3
7	5,1	8,0	4,7	-	3,5
8	8,2	10,0	12,8	-	-

In der Tabelle 2-1 sind die Ringspannungen für einige Heterocyclen und ihren Cycloalkan-Analoga dargestellt. Die Ringspannung wurde als die Differenz zwischen den berechneten und den gemessenen Bildungsenthalpien jeder Verbindung dargestellt. Die Drei- und Vieratomringe besitzen ungefähr dieselbe Ringspannung, die zwischen 19 und 27 kcal/mol liegt. Daher sind Verbindungen wie Ethylen- und Propylenoxid sowie Oxetane einfach zu polymerisieren. Fünfatomringe (THF und Oxazoline) sowie die Ringe mit sieben und acht Atomen haben

wesentlich kleinere Ringspannungen (ca. ein Fünftel der Ringspannung der Vierringe), aber genug, um die CROP zu starten. Die sechsatomigen Ringe weisen dagegen eine sehr niedrige oder keine Ringspannung auf und sind deshalb schwierig zu polymerisieren.

2.2.4.2 Nukleophilie

Neben der Ringspannung ist die Nukleophilie einer der wichtigsten Faktoren, die die Polymerisierbarkeit von cyclischen Monomeren bestimmt. Die Nukleophilie kann als die Fähigkeit einer Verbindung, mit elektrophilen Spezies zu reagieren, definiert werden. Viele nukleophile Verbindungen sind Basen und deshalb kann man aus der Basizitätsreihenfolge eine nukleophile Anordnung ableiten, obwohl zu beachten ist, dass die Nukleophilie von den Reaktionspartnern abhängig ist, die Basizität dagegen nicht. Die wichtigsten Faktoren, die die Basizität beeinflussen, sind induktive Effekte, Konjugation, sterische Effekte und Ringgrößen. In der Abbildung 2-37 ist die Basizitätsreihe von einigen aliphatischen Ethern dargestellt.

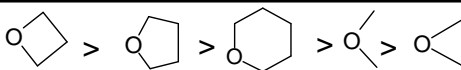


Abb. 2-37: Basizitätsreihe für Ether

2.2.5. Kationische Ringöffnungspolymerisation von 2-Oxazolinen

Die kationische Ringöffnungspolymerisation von Oxazolinen, die zu Poly(*N*-acylethylenimin)en führt, wurde erst in den sechziger Jahren entdeckt. In den folgenden 15 Jahren erschien eine immense Reihe an Untersuchungen und Veröffentlichungen über die Möglichkeiten und Anwendungen von Polymerisationen [146-158]. Besonders umfassend ist die Arbeit von SAEGUSA und seinem Nachfolger KOBAYASHI an der Kyoto Universität [159-171]. Andere Gruppen aus München (NUYKEN) [172-188], Freiburg (MULHAUPT) [189-194] und Ohio (CULBERTSON) [28, 195-200] haben auch wichtige Ergebnisse beigetragen.

Wegen der strukturellen Verwandtschaft zu DMF bzw. DMAc sind die Polymere, die durch kationische Polymerisation von 2-Methyl- und 2-Ethyl-2-oxazolin erhalten werden, wasserlöslich. Durch Hydrolyse von Poly(*N*-acylethylenimin)en können lineare Poly(ethylenimine) hergestellt werden. Das durch Polymerisation von Aziridinen erhaltene Poly(*N*-acylethylenimin) ist dagegen hochverzweigt.

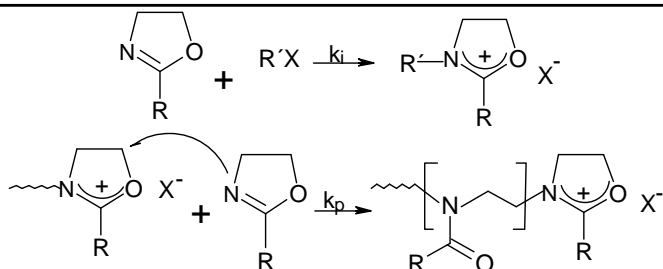


Abb. 2-38: Initiierung und Wachstum der ringöffnenden kationischen Polymerisation von 2-Oxazolinen

Die Polymerisation kann unter anderem mit starken Lewis-Säuren und ihren stabilen Salzen, starken protischen Säuren, Sulfonsäureestern, Sulfonsäureanhydriden, und Alkylhalogeniden initiiert werden [205, 206]. Die Polymerisation läuft nach dem in Abbildung 2-38 dargestellten Mechanismus ab. Abhängig von der Nukleophilie des Initiators kann die Polymerisation über einen ionischen oder kovalenten Mechanismus ablaufen (Abb. 2-39). Mit Methyltriflat oder Tosylat läuft der Wachstumsschritt hauptsächlich über das Oxazoliniumkation ab. Demgegenüber konkurriert das Iodidanion als starkes Nukleophil mit dem Monomer, so dass mit Methyljodid als Initiator das Wachstum zum größten Teil über die kovalente Spezies abläuft.

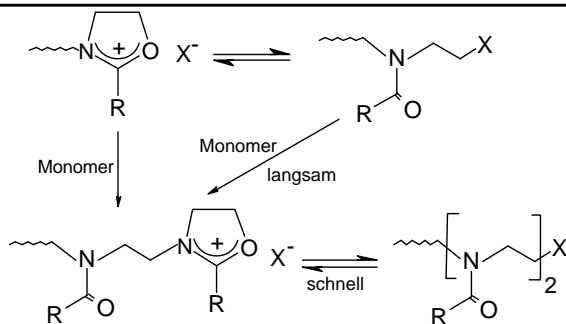


Abb. 2-39: Ionische und kovalente Wachstumsmechanismen

Durch den elektrophilen Angriff des Initiators am freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms wird das 2-Oxazolin aktiviert und ein Oxazoliniumion gebildet. In dem Wachstumsschritt wird dieses Kation von Monomermolekülen unter Bildung von *N*-Acylethylenimin-Wiederholungseinheiten angegriffen. Aufgrund des lebenden Charakters dieser Polymerisation kann die gewünschte Molmasse durch das Initiator/Monomer-Verhältnis eingestellt werden.

Wegen der hohen Stabilität und Unempfindlichkeit des Makrokations sind durch sukzessive Zugabe verschiedener 2-Oxazoline Blockcopolymere synthetisierbar.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit hängt neben dem Mechanismus, d. h. kovalent oder ionisch, von den elektronenziehenden Gruppen in der 2-Stellung des Oxazolins ab. Durch stark elektronenziehende Gruppen wird die Nukleophilie des angreifenden Oxazolins verringert, aber gleichzeitig die Stabilität des Oxazoliniumkations erniedrigt und somit die Ringöffnungstendenz des Oxazoliniumions erhöht. Die Polymerisation hängt außerdem von den anderen Substituenten am Heterocyclus, dem Gegenion, der Polarität des Lösungsmittels und der Temperatur ab. Bei der Polymerisation von 2-Methyl- und 2-Ethyl-2-oxazolin treten wegen der Acidität der Protonen in der α -Stellung Kettenübertragungsreaktionen durch die Bildung eines Enamins auf (Abb. 2-40).

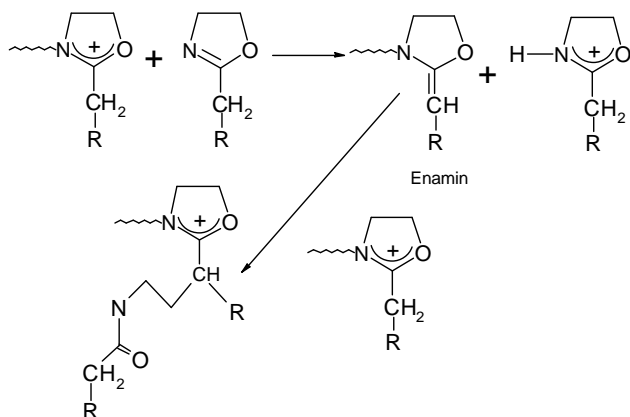


Abb. 2-40: Nebenreaktion bei der kationischen Polymerisation von 2-Alkyl-2-oxazolinen

2.3. Pfropfcopolymerisation

Allgemein werden bei einer Pfropfpolymerisation Seitenzweige auf einer Polymerkette gebildet. Pfropfcopolymere zeigen besondere Eigenschaften wie eine niedrige Viskosität. Deswegen haben Makromoleküle mit einer verzweigten Architektur unterschiedliche Anwendungsbereiche gefunden, wie die Kompatibilisierung von Blends, als nichtionische Emulgatoren oder in der kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen. Dabei lassen sich Pfropfcopolymere über drei unterschiedliche Reaktionswege herstellen: die polymerinduzierte Pfropfpolymerisation (grafting from), die monomerinduzierte Pfropfpolymerisation (grafting onto) und die elektrophile Addition (grafting through) (Abb. 2-41). Bei allen treten sterische Hinderungen auf, die die Synthese von Pfropfcopolymeren erschweren. Außerdem sind wegen der Mehrstufensynthese die Umsätze relativ niedrig und die Molmassenverteilungen normalerweise nicht die gleichen wie bei einer normalen Polymerisation. Um diese Probleme zu beseitigen, wurde früher das Rückgrat oder die Seitenkette anionisch polymerisiert [201-214]. Neuerdings werden kontrollierte radikalische Methoden dafür eingesetzt [215].

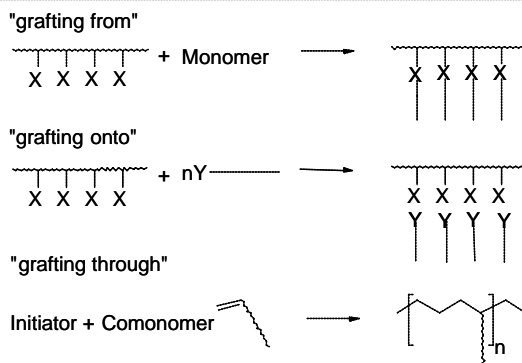


Abb. 2-41: Grundverfahren zur Synthese von Kammpolymeren

2.3.1 Polymerinduzierte Pfropfpolymerisation („grafting from“-Mechanismus)

Die Pfropfung geht hier vom Polymer aus, welches die polymerisationsauslösende Gruppe trägt. Mit dieser Methode sind durch -Oxyl- und ATRP-kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden neuartige Copolymere mit „bottle-brush“ und „bottle-brush star“ Strukturen hergestellt worden. Die von MATJASZEWSKI entwickelte Methode zur Herstellung von dicht gepackten Pfropfcopolymeren stellt sich als ein hoch effizientes Verfahren dar [216]. Hier werden

durch die relativ leichte Synthese von Polymerketten, welche Halogenatome tragen, die später mit ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) die kontrollierte Polymerisation der Seitenketten initiieren können, bottle-brush-Strukturen zugänglich (Abb. 2-42). Die Produkte besitzen die Besonderheit, dass die einzelnen Moleküle mit AFM (Atomic Force Microscopy) sichtbar gemacht werden können (Abb. 2-43). Das eröffnet eine ganze Reihe von möglichen Untersuchungen über Dynamik und Verhalten von Makromolekülen auf Oberflächen.

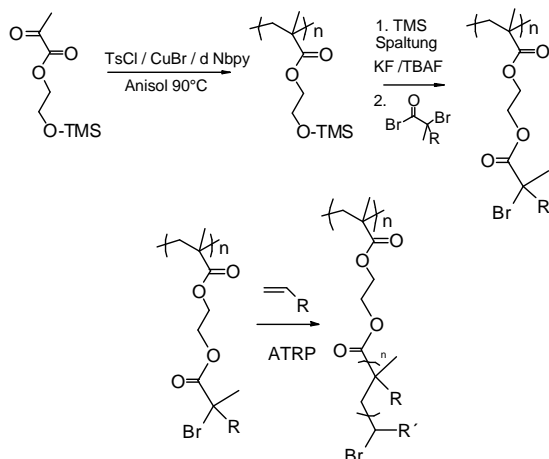


Abb. 2-42: Synthese von Kammpolymeren durch ATRP

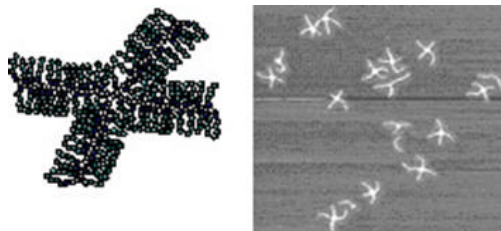


Abb. 2-43: AFM-Bilder von „Bottle-Brush“-Pfropfcopolymeren
 von <http://www.chem.cmu.edu/groups/maty/about/research/about-research-brush.html>

HAWKER synthetisierte Pfropfcopolymere durch *N*-Oxyl- kontrollierte radikalische Polymerisation, indem das Chlor in *p*-Chlormethylstyrol in einer Substitutionsreaktion durch Hydroxyterminierte Alkoxyamine ersetzt wurde [217]. Polymerhauptketten wurden durch die Copolymerisation dieser Verbindungen mit Styrol hergestellt und die Seitenketten wurden in einer zweiten Polymerisation des Makroinitiators mit Styrol erzeugt (Abb. 2-44).

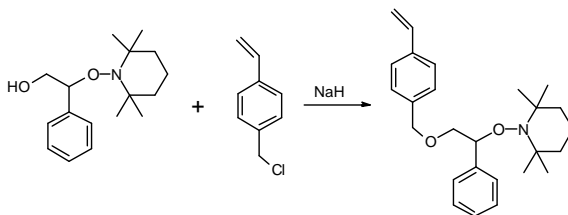


Abb. 2-44: Makroinitiatoren durch N-Oxyl-radikalische Polymerisation

2.3.2 Monomerinduzierte Pfropfpolymerisation („grafting onto“ Mechanismus)

Hierbei werden Seitenketten und das Polymerrückgrat getrennt polymerisiert und anschließend gekoppelt. Dafür sollen die Seitenketten reaktive Endgruppen tragen, die mit Comonomeren in der Hauptkette reagieren können. Auf Grund der hohen sterischen Anforderung sind die Kupplungsreaktionen gehindert und somit die erhaltenen Pfropfgrade bei dieser Methode niedrig. Nichtsdestotrotz wurden mit diesem Verfahren Verträglichkeitsvermittler für Blends aus ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol Copolymer) und Polyamid in der Schmelze hergestellt. Dafür wurde eine Hauptkette aus SAN (Styrol-Acrylnitril-Copolymer) mit reaktivem Maleinsäureanhydrid (<10 mol%) hergestellt und anschließend mit der Aminoendgruppe von Polyamid in der Schmelze zur Reaktion gebracht (Abb. 2-45) [116].

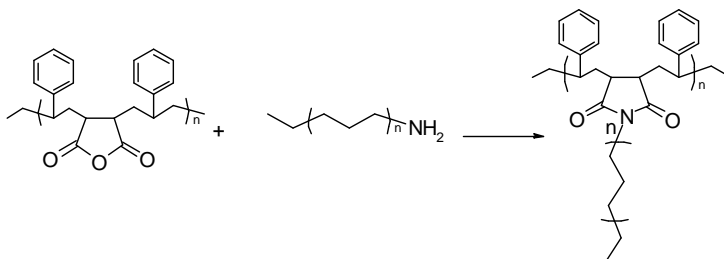


Abb. 2-45: Pfropfcopolymerisation von Polyamid an ein reaktives SAN Kette

In unserem Arbeitskreis synthetisierte BÖHME Kampfpolymeren aus Styrol und Butylmethacrylat durch Kupplungsreaktionen zwischen funktionalisierten Polymerketten. Die zur Kupplung notwendigen aktiven Zentren wurden über funktionalisierte Methacrylate in die Polymerketten

eingeführt (Abb. 2-46) [218]. Sowohl Hauptketten als auch Seitenketten wurden durch *N*-Oxyl-kontrollierte radikalische Polymerisation hergestellt.

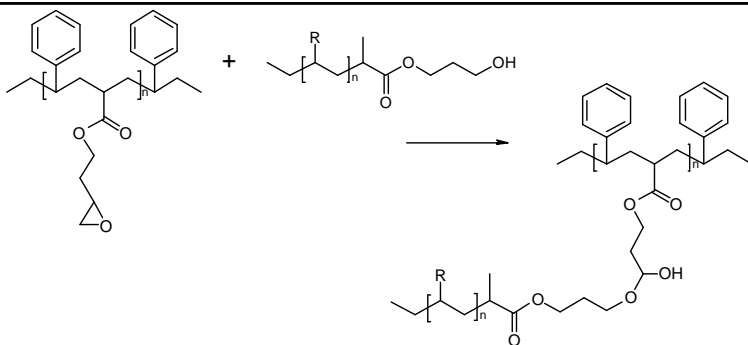


Abb. 2-46: Pfropfcopolymerisation von einem Hydroxymethacrylat-terminierten Poly(styrol-co-butylmethacrylat) an ein Glycidylmethacrylat-Copolymer

HAWKER kuppelte Polyetherdendrone an ein funktionalisiertes Polymerrückgrat (Abb. 2-47). Hierzu erzeugte er durch die kontrollierte radikalische Copolymerisation von Styrol mit *N*-Oxysuccinimid-4-vinylbenzoat ein funktionalisiertes Polymerrückgrat. Dieses wurde anschließend mit Amin-funktionalisierten Dendronen umgesetzt. Bei einem Generationenbaum von zwei bis vier konnte nachgewiesen werden, dass ca. 30 % aller funktionalisierten Gruppen in dem Polymerrückgrat Kupplungsreaktionen eingegangen waren [219].

2.3.3 Elektrophile Addition („grafting through“-Mechanismus)

Bei dieser Methode werden die Seitenketten mit polymerisierbaren Kettenenden funktionalisiert. Die entstandenen Makromonomere werden danach polymerisiert oder mit anderen niedermolekularen Monomeren copolymerisiert. Die Homopolymerisation von Makromonomeren ergibt voll gepfropfte Kammpolymere, die wegen ihre Morphologie und rheologischen Eigenschaften großes Interesse geweckt haben. Auf Grund der Reaktion von Makromolekülen an einem einzelnen reaktiven Punkt sind allerdings die Endmolmassen bzw. die Umsätze bei der Polymerisation von Makromonomeren relativ gering. Daher werden normalerweise die Molmassen der polymerisierbaren Kettenenden klein gehalten (<20.000 g/mol).

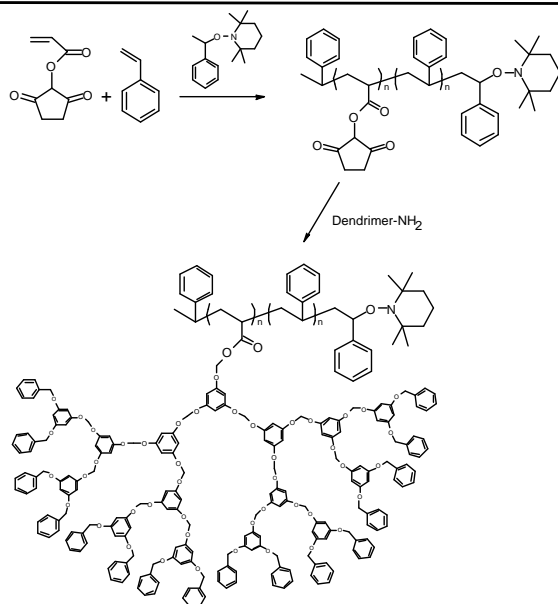


Abb. 2-47: Pfropfcopolymerisation eines Polyetherdendrons an ein reaktives Polystyrol

Vier Methoden für die Synthese von Makromonomeren sind in der Literatur bekannt:

2.3.3.1 Terminierungsreaktion (sog. „end capping“)

Dieses ist das am häufigsten angewendete Verfahren zur Herstellung von Makromonomeren. Hier wird eine wachsende Polymerkette durch Zugabe eines Terminators abgefangen. Dieser Terminator muss eine polymerisierbare Doppelbindung oder eine funktionelle Gruppe enthalten, die sich durch kontrollierte Polymerisationsmethoden polymerisieren lässt. Für die Terminierungsreaktion eignen sich vor allem halogenhaltige Monomere, die zum Starten der anionischen Polymerisation eingesetzt werden können (Abb. 2-48).

2.3.3.2 Transformierungsreaktion

Die Seitenketten werden polymerisiert und anschließend eine oder zwei Kettenenden umgewandelt. Aus unserem Arbeitskreis verfolgte BARTSCH die Synthese von Makromonomeren durch die *N*-Oxyl-kontrollierte radikalische Polymerisation von Makroinitiatoren [220]. Die bei

TEMPO-kontrollierten Methacrylatpolymerisationen auftretende Disproportionierungsreaktion konnte erfolgreich benutzt werden, um TEMPO-terminierte Polymerketten mit funktionalisierten Methacrylaten umzusetzen (Abb. 2-49).

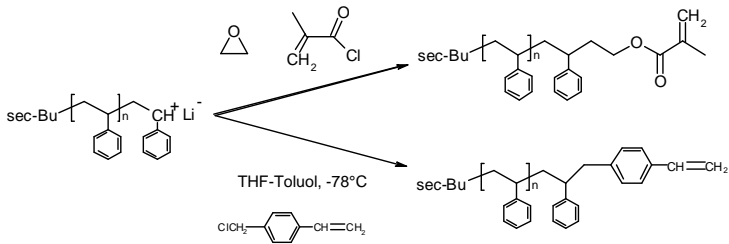


Abb. 2-48: Herstellung von Makromonomeren durch die Terminierungsreaktion

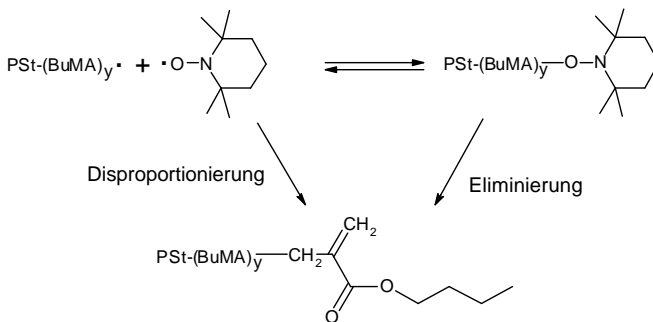


Abb. 2-49: Herstellung von Makromonomeren durch die Transformierungsreaktion

2.3.3.3 Initiierungsreaktion

Hier wird ein funktionalisierter Initiator eingesetzt, der nach der Polymerisation der Seitenketten modifiziert wird, um eine polymerisierbare Gruppe einzuführen.

2.3.3.4 Radikalübertragungsreaktionen

Während der Polymerisation wird die Übertragung eines Radikals auf die Polymerkette durch Metallkomplexe bevorzugt, um Doppelbindungen zu erzeugen.

2.4 Polymerblends

Das zukünftige Wachstum der Polymerindustrie wird sich voraussichtlich auf die Produktion von Standardpolymeren wie z. B. PS, PP, PE und PVC (sog. Commodities) konzentrieren. Deswegen wird die Entwicklung von neuen Polymeren bzw. neuen funktionellen Monomeren benachteiligt. Da der Zweck eines Polymerblends (Polymergemische) die Kombination verschiedener Eigenschaften von Polymerkomponenten oder die Kostensenkung im Vergleich zu der Anwendung reiner technischer Polymere ist, werden Polymermischungen aus Standardpolymeren mit technischen Kunststoffen (PA, PU, PSU usw.) eine entscheidende Rolle in der Erfüllung der Notwendigkeit zur Entwicklung von Materialien mit neuen und gezielten Eigenschaften spielen. Heutzutage werden allerdings zahlreiche Polymerblends aus PE/PA [221-224], PP/PA [225] SAN/PA [226-228], ABS/PA [229], PET/PA [230,231], PMMA/PS [232-235], PC/SAN [236, 237], PE/PVC [238], PE/PS [239, 240] und andere [241-244] untersucht und/oder kommerzialisiert.

Die gute Mischbarkeit eines Blends bedingt sein mechanisches Verhalten und andere Eigenschaften. Unmischbare Blends zeigen sich nicht stabil gegenüber mechanischer Belastung aufgrund der Bildung von Makrodomänen. Da in diesen die Grenzflächenspannungen hoch sind, führt dies zu spröden Materialien.

Die meisten Polymerblends sind unmischbar. Daher muss eine Verträglichkeitsvermittlung stattfinden, welche eine partielle Mischbarkeit und somit die mechanische Stabilität des Blends sicherstellt. Verträgliche Blends sind zweiphasig wobei eine Phase fein dispergiert ist. Sie können als Analoga zu Emulsionen betrachtet werden. Eine kleine Partikelgröße bedeutet eine große Grenzfläche und somit große Grenzflächenadhäsionskräfte.

Bei der Kompatibilisierung eines unmischbaren Polymerblends werden die Grenzflächeneigenschaften so verändert, dass diese als makroskopisch mischbar erscheinen. Die Aufgabe von Verträglichkeitsvermittlern ist denen von Emulgatoren sehr ähnlich. Sie sollen zu den Grenzflächen der Mischung wandern und dort die Domänengröße der dispergierten Phase verringern sowie die Morphologie der Mischung stabilisieren.

Um die Mischbarkeit von Polymerblends zu untersuchen, stehen zahlreiche Verfahren mit unterschiedlichem Auflösungsvermögen zur Verfügung (Rheologie, Mikroskopie, Lichtstreuung). Allerdings wird die Bestimmung der Glasübergangstemperatur am häufigsten eingesetzt.

Ausgehend von zwei Polymeren mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen ergeben sich vier Möglichkeiten bei der Analyse eines Polymerblends:

- Die Mischung hat die Tg-Werte der Ausgangskomponenten, d. h. es liegen getrennte Phasen vor. Der Dispersionsgrad kann unterschiedlich sein.
- Das Blendsystem besitzt einen scharfen Glasübergang, der zwischen den Glasübergängen der Komponenten liegt. Das System ist völlig mischbar.
- Das Blend-System hat zwei Phasen, jedoch sind diese selbst Mischphasen, wie sich bei Vergleich der Tg-Werte mit denen der reinen Komponenten zeigt.
- Das Blendsystem hat einen breiten Glasübergang, verursacht durch ein breites Mischphasenspektrum. Es existieren Mischphasen mit variierender Zusammensetzung. Phasengrenzen sind wahrscheinlich nicht mehr vorhanden.

Das Auftreten von zwei oder mehr Glasübergangstemperaturen beweist stets die Mehrphasigkeit. Umgekehrt ist das Auftreten nur einer Glasübergangstemperatur kein Beweis für eine Einphasigkeit. Ob nämlich mehrere Glasübergangstemperaturen beobachtet werden können, hängt von der Größe der Phasen, der relativen Lage der Glasübergangstemperaturen und den Messbedingungen ab. Um als unterschiedliche Glasübergangstemperaturen erkannt zu werden, müssen diese in den DSC-Kurven mindestens 30 °C auseinander liegen.

2.4.1. Physikalische Verträglichkeitsvermittlung

Bei der physikalischen Blendkompatibilisierung wird der sog. Verträglichkeitsvermittler hergestellt und danach im Extrusionsverfahren zugefügt. Die als Verträglichkeitsvermittler verwendeten Verbindungen sind:

- Pfropfcopolymere
- Lineare oder sternförmige Blockcopolymere
- Polymere, in denen die beiden Blendpartner löslich sind.

2.4.2 Reaktive Verträglichkeitsvermittlung

Hier findet durch Modifizierung der Blendpartner oder Zugabe von Additiven eine Reaktion an der Grenzfläche statt, die entweder Copolymere oder Wechselwirkungen zwischen den Phasen verursacht.

Im Grunde genommen sind die Mechanismen der nicht reaktiven und der reaktiven Verträglichkeitsvermittlung gleich. Die reaktive Verträglichkeitsvermittlung ist aber wirksamer, da der Verträglichkeitsvermittler an den Grenzflächen gebildet wird, während die bei physikalischer Verträglichkeitsvermittlung hinzugefügten Copolymere erst zur Grenzfläche wandern müssen.

In Abhängigkeit von der Reaktivität der unmischbaren Blendkomponenten kommen verschiedene Möglichkeiten für die reaktive Verträglichkeitsvermittlung in Betracht:

- beide Polymere sind reaktiv

Die Reaktion wird an den Grenzflächen stattfinden und es entsteht ein Copolymer.

- ein Polymer ist reaktiv, das andere nicht

Um eine Reaktion zwischen beiden Polymeren zu ermöglichen, wird das inerte Polymer funktionalisiert. Anderenfalls kann ein zusätzliches Polymer, das mischbar mit dem inerten Polymer ist, hinzugefügt werden, damit es mit dem reaktiven Polymer eine Verbindung eingeht.

- beide Polymere sind inert

Dieser Fall tritt am häufigsten ein. Beide Polymere werden funktionalisiert, um miteinander zu reagieren. Eine andere Möglichkeit ist die Zugabe von zwei reaktiven Polymeren, die jeweils mischbar mit einem der ursprünglichen Polymere sind.

2.4.3 Andere Methoden

Das Mischen unter hoher Scherbelastung, die Entstehung von interpenetrierenden Netzwerken und die Vernetzung der Blendpartner sind Methoden, die für ganz spezifische Anwendungen eingesetzt werden.

2.5 Rheologie

Die wichtigsten Merkmale, die die Nutzung eines Kunststoffes für eine gewisse Anwendung bestimmen, sind ihr Preis, ihr mechanisches Verhalten und die benötigten Verarbeitungsbedingungen. Da die meisten Kunststoffe in der Schmelze verformt werden, sind die mechanischen Eigenschaften in diesem Zustand von großer Bedeutung. Hier zeigt sich die Rheologie (aus dem Griechischen: rheos = fließen) als die beste Untersuchungsmethode, um die mechanischen Eigenschaften von Polymerschmelzen zu untersuchen und daraus das mechanische Verhalten der Endprodukte abzuleiten. Die Rheologie bietet aus diesem Grund eine direkte Verbindung zwischen dem mechanischen Verhalten und der molekularen Beschaffenheit eines Polymers (Zusammensetzung, Molmasse, Mikrostruktur) [245-252]. Im Folgenden sollen die Grundlagen der Rheologie vereinfacht dargestellt werden. Für eine ausführliche Erklärung wird auf die Literatur verwiesen.

2.5.1 Das viskoelastische Verhalten

Wenn eine Kraft auf einen Körper wirkt, kann diese auf unterschiedliche Weise reagieren, d. h. die eingebrachte Energie wird auf verschiedene Arten umgesetzt. Wenn der Körper nicht zäh genug ist, um seine Struktur zu behalten, wird er deformiert. Abhängig von molekularen Wechselwirkungen ist diese Verformung reversibel oder irreversibel. Ein typisches Beispiel für eine reversible Verformung ist ein Gummiband. Hier sind die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen stark genug, so dass der Körper einen großen Teil der eingebrachten Energie speichern und wieder frei zu setzen kann, ohne eine permanente Verformung zu erleiden. Diese Fähigkeit wird Elastizität genannt. Eine irreversible Verformung ist z. B. die Bewegung einer Flüssigkeit. Hier wird die Energie in Form der relativen Bewegung der Moleküle freigesetzt. Diese Eigenschaft wird Viskosität genannt. Es ist allerdings zu beachten, dass sowohl in reversiblen als auch in irreversiblen Deformationen ein Teil der Energie in Wärme umgesetzt wird.

Polymerschmelzen besitzen elastische und viskose Eigenschaften. Wird eine Deformationskraft für eine relativ kurze Zeit auf einen viskoelastischen Körper ausgeübt, kann die Energie gespeichert und wieder freigesetzt werden. Wirkt die Kraft jedoch für eine längere Zeit auf den Körper ein, so verformt sich dieser permanent, d. h. er fließt.

Auf molekularer Ebene lässt sich das viskoelastische Verhalten von Polymerschmelzen folgendermaßen erklären: Im Ruhezustand bilden sich zwischen den Polymerketten temporäre Knoten, die als Kettenverschlaufungen bezeichnet werden. Unter Schereinfluss werden solche Verschlaufungen gelöst und neu gebildet. Wirkt die Scherkraft nur kurz auf die Polymerschmelze, dissipieren die Polymerketten diese Energie durch Relaxationsbewegungen der Polymersegmente. Die Polymerschmelze verhält sich elastisch. Erfolgt die Belastung über einen längeren Zeitraum, so werden die Verbindungsstellen im temporären Netzwerk aufgehoben, so dass die Polymerschmelze durch viskoses Fließen gekennzeichnet ist.

2.5.2 Idealisierte und mechanische Modelle

Das viskoelastische Verhalten lässt sich auch durch idealisierte Modelle erklären. Die Elastizität wird durch das Hooke'sche Gesetz charakterisiert. Die reversible Formänderung ist proportional zur angelegten Spannung. Es gilt:

$$\mathbf{s} = E \cdot \mathbf{e} \quad (\text{Gl. 2-1})$$

Die durch Dehnung im Körper entstandene Normalspannung s ist proportional zur Amplitude der auftretenden Deformation e mit dem Elastizitätsmodul E als Proportionalitätsfaktor.

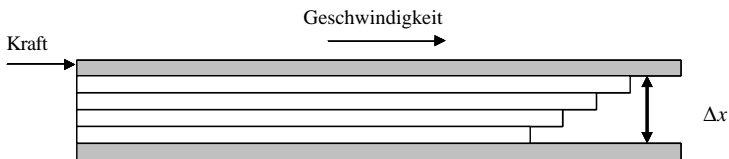


Abb. 2-50: Schematische Darstellung eine Schichtenströmung

Die Viskosität kann durch das Newton'sche Gesetz für idealisierte Modelle beschrieben werden. Eine Flüssigkeit, die sich zwischen zwei parallelen Platten befindet, bewegt sich als Schichtenströmung, wenn eine der Platten verschoben wird (Abb. 2-50). Die Adhäsionskräfte, die zum Haften der Flüssigkeit an der Platte führen, sind größer als die Kohäsionskräfte zwischen den Schichten. Die einzelnen Flüssigkeitsschichten bewegen sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten. Es gilt:

$$\frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \tau = \eta \cdot \frac{\Delta \text{Geschwindigkeit}}{\Delta x} = \eta \cdot \frac{dg}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Gl. 2-2})$$

Die durch Scherung auf den Körper wirkende Schubspannung τ ist proportional zur Schergeschwindigkeit mit dem Viskositätskoeffizienten η als Proportionalitätsfaktor.

Der Viskositätskoeffizient η weist in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit drei verschiedene Effekte auf: Für Newton'sche Flüssigkeiten bleibt die Viskosität konstant. Entsprechend steigt oder sinkt die Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit bei dilatanten bzw. strukturviskosen Flüssigkeiten (Abb. 2-51).

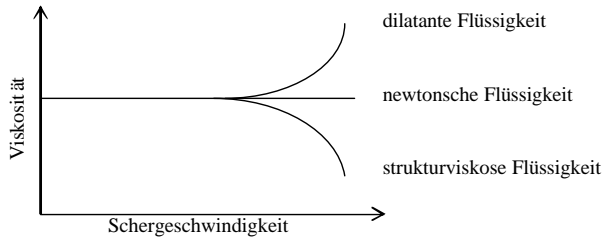


Abb. 2-51: Fließverhalten von Newtonschen und nicht-Newtonschen Flüssigkeiten

In viskoelastischen Flüssigkeiten wirken bei mechanischer Belastung zeitabhängige viskose und zeitunabhängige elastische Eigenschaften zusammen. Bei dem Maxwell-Modell wird dieses Verhalten simuliert. Dafür wird eine Reihenschaltung von Federn (elastisches Verhalten) und Dämpfern (viskoses Verhalten) gebaut. Bei kurzer Belastungsdauer wird das Verhalten der Schmelze durch die Hooke'sche Feder bestimmt, bei längerer Belastungsdauer wird das Verhalten der Polymerschmelze mit einem Newton'schen Dämpfer gemäß des Newton'schen Gesetzes modelliert (Abb. 2-52).

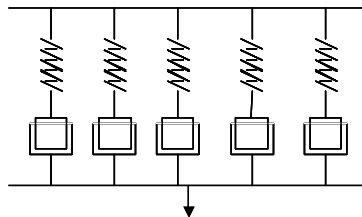


Abb. 2-52: Maxwells mechanisches Modell

2.5.3. Schwingungsrheometrie

Die Untersuchungen des mechanischen Verhaltens von Materialien basieren in der Regel auf der Bestimmung von Formänderungen und Antwortkräften in einem Probekörper mit einer bestimmten Form (Würfel, Scheibe, Säule oder Fasern). Für ein Kubikelement eines ideal-elastischen Körpers wird die Deformation (strain) mit einem Verzerrungstensor γ_{ij} definiert, wobei x_i und u_i für die Koordinaten bzw. für die entsprechenden Deformationen stehen (Gl. 2-3).

$$\mathbf{g}_{ij} = \begin{pmatrix} 2\partial u_1 / \partial x_1 & 2\partial u_2 / \partial x_1 + \partial u_1 / \partial x_2 & \partial u_3 / \partial x_1 + \partial u_1 / \partial x_3 \\ \partial u_2 / \partial x_1 + 2\partial u_1 / \partial x_2 & 2\partial u_2 / \partial x_2 & \partial u_2 / \partial x_3 + 2\partial u_3 / \partial x_2 \\ \partial u_3 / \partial x_1 + 2\partial u_1 / \partial x_3 & 2\partial u_2 / \partial x_3 + \partial u_3 / \partial x_2 & 2\partial u_3 / \partial x_3 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 2-3})$$

Die Schubspannung kann auch als eine Matrix definiert werden (Gl. 2-4).

$$\mathbf{s}_{ij} = \begin{pmatrix} \mathbf{s}_{11} & \mathbf{s}_{12} & \mathbf{s}_{13} \\ \mathbf{s}_{21} & \mathbf{s}_{22} & \mathbf{s}_{23} \\ \mathbf{s}_{31} & \mathbf{s}_{32} & \mathbf{s}_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 2-4})$$

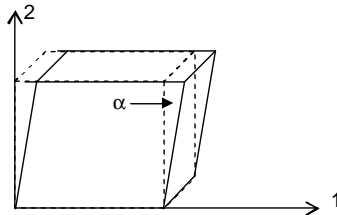


Abb. 2-53: Schema der Deformation von einem Kubikelement

Für eine homogene Deformation in der 1,3 Ebene (Abb. 2-53) werden die Matrizen vereinfacht. Da Deformation und Schubspannung abhängig von der Zeit sind, kann eine Zustandsgleichung postuliert werden (Gl. 2-5).

$$\mathbf{s}_{21}(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\mathbf{g}}_{21}(t') dt' \quad (\text{Gl. 2-5})$$

Hierbei repräsentiert $\dot{\gamma}$ die Schergeschwindigkeit und $G(t)$ den Relaxationsmodul. Unter einer harmonischen, sinusförmigen Scherbelastung $\dot{\gamma}^*(t)$ mit der Scheramplitude $\dot{\gamma}_0$ und der Kreisfrequenz ω oszilliert die Schubspannung $\tau^*(t)$ um den Phasenwinkel δ phasenverschoben mit der gleichen Frequenz (Abb. 2-54).

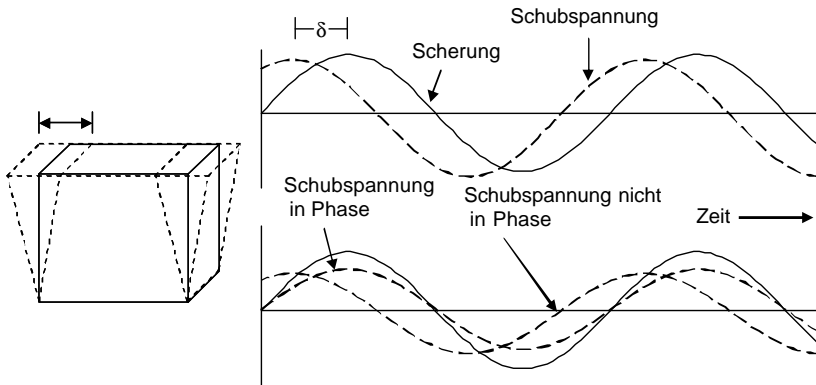


Abb. 2-54: Schematische Darstellung der Schwingungsrheologie

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \sin(\omega t) \quad (\text{Gl. 2-6})$$

$$\dot{\gamma} = \omega \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (\text{Gl. 2-7})$$

Beim Einsetzen von (Gl. 2-7) in (Gl. 2-5) und mit $t - t' = s$ wird:

$$\tau(t) = \int_0^\infty G(s) \omega \gamma_0 \cos[\omega(t - s)] ds \quad (\text{Gl. 2-8})$$

$$= \gamma_0 \left[\omega \int_0^\infty G(s) \sin(\omega s) ds \right] \sin \omega t + \gamma_0 \left[\omega \int_0^\infty G(s) \cos(\omega s) ds \right] \cos \omega t$$

(Gl. 2-9)

Die Terme in Klammern sind von der Frequenz abhängig, nicht aber von der Zeit. Deswegen kann die Gleichung 2-9 folgendermaßen formuliert werden:

$$\tau(t) = \gamma_0 (G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)) \quad (\text{Gl. 2-10})$$

Hierbei sind G' und G'' von der Frequenz abhängige Funktionen.

Für einen ideal-elastischen Festkörper ist $\delta = 0^\circ$; d.h., dass ein Widerstand auftritt, der in Phase mit der Scherdeformation ist. In diesem Fall ist $G'' \cos \omega t = 0$. Für eine ideal-viskose Flüssigkeit ist $\delta = -90^\circ$, d. h., dass das Maximum des Widerstands um 90° phasenverschoben zur Scherdeformation verläuft und $G' \sin(\omega t) = 0$ wird. Die zwischen $\delta = -90^\circ$ und $\delta = 0^\circ$ liegenden zeitlichen Verläufe entsprechen denen von viskoelastischen Flüssigkeiten.

G' wird Speichermodul genannt und charakterisiert das elastische Verhalten der Probe. Er ist ein Maß für die elastisch gespeicherte Energie. G'' ist der Verlustmodul. Er ist ein Maß für die Energie, die durch das viskose Fließen dissipiert wird und beschreibt das viskose Verhalten der Probe. Beide lassen sich als Funktionen der Scher- und Schubspannungsamplitude sowie des Phasenwinkels darstellen.

$$G' = \frac{\hat{t}}{\hat{g}} \cdot \cos \delta \quad (\text{Gl. 2-11})$$

$$G'' = \frac{\hat{t}}{\hat{g}} \cdot \sin \delta \quad (\text{Gl. 2-12})$$

Der Quotient von beiden Moduli wird als Verlustfaktor bezeichnet und entspricht dem Tangens des Phasenwinkels δ .

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{Gl. 2-13})$$

Der Verlustfaktor ist ein Maß für die Anteile beider Verhaltensweisen am Widerstand (elastisch-viskos). Die Moduli G' und G'' verändern sich mit Amplitude und Frequenz der angelegten Deformationsspannung. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, die viskoelastischen Parameter in komplexen Größen darzustellen (Gl. 2-14 und 2-15).

$$s = \overset{0}{g} (G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)) = \overset{0}{g} \sqrt{G'^2 + G''^2} \cos(\omega t + \delta) \quad (\text{Gl. 2-14})$$

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{Gl. 2-15})$$

Analog zum komplexen Schubmodul kann die komplexe Viskosität folgendermaßen definiert werden:

$$h^* = h' - i h'' \quad (\text{Gl. 2-16})$$

mit

$$h' = \frac{\hat{t}}{w \cdot \hat{g}} \cdot \sin d = \frac{G'}{w} \quad (\text{Gl. 2-17})$$

$$h'' = \frac{\hat{t}}{w \cdot \hat{g}} \cdot \cos d = \frac{G''}{w} \quad (\text{Gl. 2-18})$$

Für strukturviskose Polymerschmelzen nimmt die Viskosität mit zunehmender Schergeschwindigkeit ab. Bei kleinen Schergeschwindigkeiten wird ein konstanter Verlauf der Viskosität erreicht, welcher als Nullscherviskosität bezeichnet wird. Dabei gilt:

$$h_0 = \lim_{\dot{g} \rightarrow 0} h(\dot{g}) \quad (\text{Gl. 2-19})$$

Wenn die Messung bei genügend kleinen Frequenzen durchgeführt wird, kann die Nullscherviskosität aus dynamischen Versuchen berechnet werden. Die Nullscherviskosität einer Polymerschmelze stellt bei konstantem Druck eine Funktion der Temperatur dar. Entsprechend einer Arrhenius-analogen Gleichung lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Nullscherviskosität beschreiben:

$$a_T = \frac{h_0(T)}{h_0(T_0)} = \exp \left[\frac{-E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (\text{Gl. 2-20})$$

Die Fließaktivierungsenergie E_A ist die Energie, die während des Fließvorgangs für den Platzwechsel der Makromoleküle bzw. der Makromolekülelemente von einem nahe liegenden Gleichgewichtszustand zum anderen aufgebracht werden muss. Der Term a_T wird als Verschiebungsfaktor bezeichnet. Bei Kenntnis der Nullscherviskositäten bei den Temperaturen T und T_0 kann die Fließaktivierungsenergie anhand dieser Gleichung bestimmt werden. Diese

Gleichung ist für den Temperaturbereich einer Schmelze gültig, der weit oberhalb der Glas temperatur liegt.

2.5.4 Rheologisches Verhalten von unterschiedlichen Polymersystemen

Der Einfluss von verschiedenen Parametern wie die Molmasse oder die Mikrostruktur auf die Rheologie von Polymeren wird anhand einiger Beispiele aus der grundlegenden Arbeit von FERRY erläutert [253]. Für einige Polymersysteme sind der Relaxationsmodul und der Speichermodul (Abb. 2-55) sowie der Verlustmodul und der $\tan \delta$ dargestellt (Abb. 2-57).

I. verdünnte Polymerlösung

II. amorphes Polymer mit niedriger Molmasse

III. amorphes Polymer mit hoher Molmasse

IV. amorphes Polymer mit hoher Molmasse und voluminösen Substituenten in der Hauptkette (Poly(-octylmethacrylat))

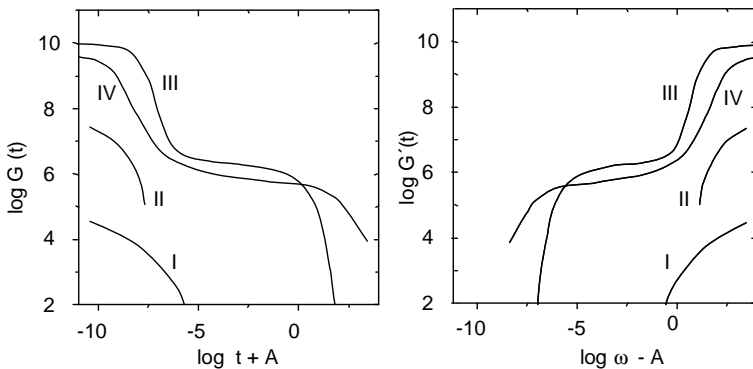


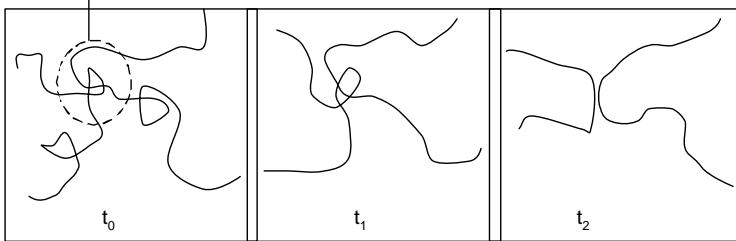
Abb. 2-55: Schema des Verhaltens von Relaxations- und Speichermodul

2.5.4.1 Der Relaxationsmodul

Der Relaxationsmodul, der als Verhältnis von Schubspannung und Deformation definiert wurde, ist in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Sowohl bei der Polymerlösung als auch bei dem Polymer mit niedriger Molmasse nimmt der Relaxationsmodul mit der Zeit ab. Das bedeutet, dass die gespeicherte Energie gleichmäßig freigesetzt wird. Mit anderen Worten, die Elastizität

sinkt. Das gilt nicht für Polymere mit höheren Molmassen. Hier erfolgen bei kurzen Zeiten keine molekularen Umordnungen, so dass keine Energie freigesetzt wird. Dies ist der so genannte Glasbereich. Danach findet eine primäre Relaxation statt, in der sich die zusammengelegten Polymerketten entspannen, ohne die intermolekularen Verhakungen zu lösen. Diese Änderung wird „Glas-Rubber“-Übergang genannt. Danach kommt der Plateaubereich, in dem wegen der Verhakungen (entanglements) das Material einen Teil der gespeicherten Energie behält. Erst nach längerer Zeit lösen sich die Verhakungen und die Probe kann die restliche Energie freisetzen (Abb. 2-56). Dieser Bereich wird als Terminalzone bezeichnet.

Temporäre intramolekulare Verhakung



t_0 = Ruhezustand

t_1 = Nach mechanischer Beanspruchung dehnen sich die Moleküle, aber die intermolekularen Verhakungen bleiben erhalten.

t_2 = Ab diesem Zeitpunkt lösen sich die Verhakungen. Die Probe fließt.

Abb. 2-56: Veranschaulichung des Verhaltens der Polymermoleküle bei einer mechanische Beanspruchung

Zwischen den Polymeren ohne oder mit voluminösen Gruppen in der Hauptkette sind große Unterschiede vorhanden. Die Übergänge in dem Plateaubereich und in der Terminalzone sind bei Polymeren ohne solche Gruppen deutlicher und die Neigung in der Terminalzone ist größer. Bei dem substituierten Polymer ist die Beweglichkeit der Ketten geringer und deshalb sind die Relaxationszeiten länger. Dieselben Unterschiede sind bei Polymeren mit unterschiedlichen Molmassenverteilungen zu beobachten. Polymere mit kleinen Polydispersitäten zeigen klare Übergänge, da die Relaxationszeiten für die Moleküle im gleichen Bereich liegen. Im Gegensatz dazu treten bei Polymeren mit breiten Verteilungen unterschiedliche Relaxationszeiten auf.

2.5.4.2. Der Speichermodul

Die Darstellung des Speichermoduls in Abhängigkeit von der Frequenz stellt sich als Reflexion des Relaxationsmoduls auf der Y-Achse dar. Dieses Phänomen hat zwei Gründe. Erstens sind die

zwei Moduli ein Maß für die gespeicherte Energie. Zweitens ist eine dynamische Messung bei einer Frequenz ω äquivalent zu einer temporären Messung mit $t = 1/\omega$. In der Darstellung des Speichermoduls ist die Terminalzone bei niedrigen Frequenzen und der Glasbereich bei höheren Frequenzen zu finden.

2.5.4.3 Der Verlustmodul und der $\tan \delta$

In Abbildung 2-57 sind der Verlustmodul und der $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Frequenz für die vier Modellpolymere dargestellt. Der Verlustmodul entspricht dem viskosen Verhalten der Proben. Deswegen nimmt der Verlustmodul mit steigender Frequenz zu. Die Polymerlösung und das Polymer mit niedriger Molmasse zeigen eine fast lineare Zunahme des Verlustmoduls. Allerdings ist bei dem Polymer eine kleinere Steigung bei höheren Frequenzen vorhanden, d. h. dass die Viskosität langsamer sinkt als bei der Polymerlösung. Bei den langkettigen Polymeren sind die verschiedenen Übergänge deutlich zu erkennen. Zudem sind Unterschiede zwischen flexibler und steifer Kette vorhanden.

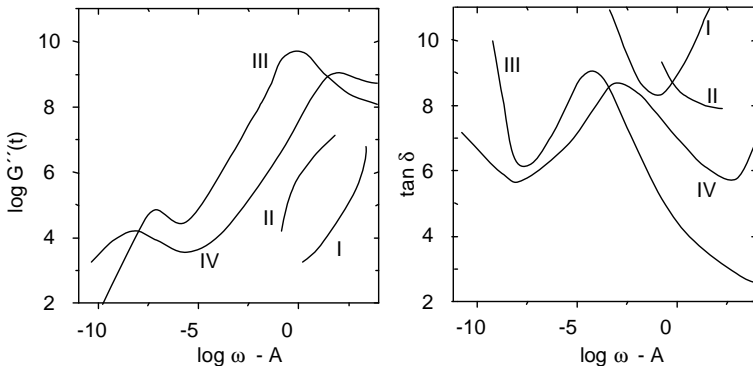


Abb. 2-57: Schema des Verhaltens des Verlustmoduls und des Tangens δ

Der $\tan \delta$ ist eine einheitslose Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens einer Probe. Die Polymere mit höheren Molmassen zeigen ein ausgeprägtes Maximum in dem „Glas-Rubber“-Übergang und ein Minimum bei dem Übergang von der Terminalzone zum Plateaubereich. Obwohl der $\tan \delta$ sich auf keine direkte Interpretation von molekularen Phänomenen bezieht, wird er eingesetzt, um makroskopische Eigenschaften von Kunststoffen zu untersuchen, wie z. B. die Dämpfung von Vibrationen.

3 Experimentelle Grundlagen

3.1 Lösungspolymerisation von Acrylnitril-Copolymeren

Es wurden Mischungen von Acrylnitril mit Styrol, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat und Vinylcarbazol in jeweils fünf verschiedenen Zusammensetzungen hergestellt. Die Polymerisationen wurden in einem 100 mL Doppelwandglasreaktor mit AIBN als Initiator (0,03 mol/L) und Dioxan als Lösungsmittel durchgeführt. Die Monomerkonzentration wurde auf 4 mol/L eingestellt. Die Reaktionszeit betrug 180 Minuten bei einer Temperatur von 70 °C unter Stickstoffatmosphäre. Die Monomere wurden zur Reinigung vorher destilliert und das Dioxan über Natriumhydroxid getrocknet. Der Reaktor wurde vor der Polymerisation 10 Minuten mit Stickstoff gespült, um Sauerstoffspuren zu entfernen.

Um die Produkte zu reinigen, wurden sie zuerst in Aceton oder THF gelöst und danach je nach Polarität des Produkts in Methanol bzw. Mischungen aus Methanol-Wasser oder Methanol-Aceton ausgefällt. Das Verfahren wurde wiederholt, um das Restmonomer vollständig zu entfernen. Danach wurden die Proben in einem Trockenschrank unter Vakuum bei 50 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Zusammensetzung der Produkte wurde mittels Elementaranalyse bestimmt.

3.2 Einführung der Oxazolinfunktionalität

3.2.1 In der Schmelze

Für die Modifikationsversuche in der Schmelze wurde ein Schmelzknetzer (W30 EHT) der Firma BRABENDER OHG verwendet. Für die Versuche wurden immer 20 g Polymer eingesetzt und 3 Minuten bei Reaktionstemperatur aufgeschmolzen. Dann wurde der Katalysator zugegeben und 2 Minuten mit dem Polymer vermischt. Nach einer Knetzeit von 5 Minuten wurde das Additiv zugegeben und damit die Reaktion gestartet. Die Reaktionsmasse betrug bei allen Versuchen ca. 30 g, wobei auf eine vollständige Befüllung der Reaktionskammer geachtet wurde. Die Reaktortemperatur betrug 190 °C. Während des gesamten Versuchs wurden die Reaktortemperatur sowie das an den Knetelementen anfallende Drehmoment aufgezeichnet.

3.2.2 In Lösung

Für die Lösungsversuche wurde ein 100 mL Doppelwandglasreaktor mit Gaseinleitrohr und KPG-Rührer verwendet. Das Polymer wurde zunächst im verwendeten Lösungsmittel (meist Dichlorbenzol oder NMP) gelöst, in den Reaktor gegeben und unter Stickstoffatmosphäre auf Reaktionstemperatur (150 °C) aufgeheizt. Anschließend erfolgte nacheinander die Zugabe von Katalysator und Additiv.

3.2.3 Aufarbeitung der Modifikate

Die Proben wurden in Aceton gelöst (1 g Probensubstanz auf 100 mL). Der Katalysator wurde durch Zentrifugieren (für 10 Minuten bei 4500 Umdrehungen pro Minute) und anschließender Filtration von der Lösung abgetrennt. Die Lösung wurde in der 6 bis 8-fachen Menge an Fällungsmittel (Methanol, Wasser oder Methanol-Wasser-Gemische) ausgefällt, wobei zum Teil methanolische Aluminiumsulfat-Lösung als Fällungshilfsmittel eingesetzt wurde. Der Feststoff wurde abgetrennt und mindestens 3 mal mit dem Fällungsmittel gespült. Dieses Verfahren wurde überwiegend zweimal, bei einigen Proben auch öfter durchgeführt. Die gereinigten Proben wurden 24 Stunden offen bei Raumtemperatur, danach 48 Stunden bei 70 °C im Trockenschrank und anschließend bei 70 °C und < 50 mbar im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Umsatzbestimmung erfolgte bei Umsetzungen mit Aminoalkoholen über den aus der Elementaranalyse erhaltenen Sauerstoffgehalt. Dabei ist es wichtig, die durch die Reaktion veränderte Gesamtmasse der Probe zu berücksichtigen, weil aus ihr ein nichtlinearer Anstieg des Sauerstoffgehaltes mit steigendem Umsatz resultiert.

3.3 Modifizierung mit elektrophilen Verbindungen

Alle Versuche wurden mit Dioxan als Lösungsmittel (500 mg Probe in 100 mL Dioxan) bei 110 °C durchgeführt. Für in Dioxan unlösliche Additive wurde Chloroform eingesetzt. Das molare Verhältnis Additiv:Copolymer betrug 2:1 und wurde aus dem Oxazolingehalt stöchiometrisch berechnet. Das Additiv wurde normalerweise als Lösung in Dioxan zugegeben. Als Reaktionszeit wurde eine Stunde gewählt. Weitere Versuche zeigten, dass die Reaktion in manchen Fällen schneller verlief. Die Weiterverarbeitung der Produkte wurde wie bei den

Oxazolinmodifikaten durchgeführt. Für einige Reaktionsprodukte wurde Cyclohexan oder Petrolether als Fällungsmittel eingesetzt.

3.4 Pfropfcopolymerisation von 2-Oxazolin

In der Schmelze wurde oxazolinmodifiziertes SAN als Edukt für die Herstellung der Makroinitiatoren eingesetzt. 2-Methyl-2-oxazolin, das in den vorherigen Untersuchungen der Pfropfcopolymerisationen eine hohe Reaktivität gezeigt hat, wurde als Monomer verwendet. Die eingesetzten Lösungsmittel für die Erzeugung der Makroinitiatoren und für die Pfropfcopolymerisation wurden vorher getrocknet. Die halogenierten Lösungsmittel wurden für 24 Stunden unter Stickstoffatmosphäre über Natriumhydrid erhitzt und anschließend destilliert. Acetonitril wurde unter Rückfluss für 4 Stunden über Kaliumpermanganat erhitzt und danach destilliert.

3.4.1 Herstellung der Makroinitiatoren

Modifiziertes SAN wurde unter Inertgasatmosphäre bei Raumtemperatur in Dichlormethan gelöst (1 g / 100 mL). Die entstandene trübe Lösung wurde dann mit Hilfe einer GC-Spritze mit Methyltriflat in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen versetzt, wodurch sich die Lösung klärte und eine gelbliche Färbung annahm. Durch die Methylierung wurde das Edukt zum einen polarer und damit besser löslich und zum anderen stabil gegen weitere elektrophile Agenzien (z. B. Wasser), so dass die weiteren Arbeitsschritte ohne Inertgasatmosphäre vorgenommen werden konnten. Um überschüssiges Methyltriflat und das Lösungsmittel zu entfernen, wurde das Reaktionsprodukt zweimal in 400 mL *n*-Heptan umgefällt, abfiltriert und bei 40 °C unter Vakuum getrocknet.

3.4.2 Pfropfcopolymerisation

Für die verschiedenen Reaktionen wurden Ampullen unter Inertgasatmosphäre bei Raumtemperatur (für die jeweiligen Reaktionszeiten) mit 200-500 mg Makroinitiator und unterschiedlichen Mengen an 2-Oxazolin und Dichlorethan, Chloroform, Acetonitril oder Mischungen davon befüllt, wobei jeweils auf 5 mL aufgefüllt wurde. Zum vollständigen Lösen des Polymers wurden die Ampullen in ein Ultraschallbad gestellt. Die Reaktion wurde in einem vorgewärmten Heizblock (70 °C) durchgeführt und nach unterschiedlichen Reaktionszeiten

zwischen 1 und 72 Stunden abgebrochen. Die entsprechenden Ampullen wurden zur Weiterverarbeitung entnommen und eine weitere Reaktion wurde durch Kühlung unterbunden.

3.4.3 Terminierung

Um die Triflatgruppe von den Pfropfenenden zu entfernen, wurde nach der Reaktion Benzylamin in dreifachem Überschuss zugegeben. Anschließend wurde die Polymerlösung 12 Stunden bei 70 °C gerührt. Es erfolgte eine Standardaufarbeitung der Polymerlösung, indem das Produkt in ca. 100 mL Petrolether gefällt, zentrifugiert und das Lösungsmittel abdekantiert wurde. Zum Waschen des Polymers wurde dieses in Chloroform aufgenommen und erneut in Petrolether gefällt, zentrifugiert und das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wurde das Produkt unter Vakuum eine Woche bei 40 °C getrocknet.

3.5 Pfropfung von anderen Monomeren

Die Monomere, die eingesetzt wurden, sind mittels unterschiedlicher Verfahren getrocknet worden. THF wurde unter Stickstoffatmosphäre mit Natrium und Benzophenon unter Rückfluss erhitzt bis die Lösung eine blaue Färbung annahm und danach destilliert. 1,3,5-Trioxan wurde aus Cyclohexan/Chloroform-Mischungen umkristallisiert. Andere Monomere wie Cyclohexenoxid oder β -Butyrolacton wurden über Natriumhydrid erhitzt und destilliert.

Die Versuche wurden analog zu der Pfropfung von 2-Oxazolinen, aber bei etwas anderen Reaktionsbedingungen durchgeführt. In dem Fall von THF wurden die Reaktionen bei -35, 0 und 25 °C durchgeführt. 1,3,5-Trioxan, Cyclohexenoxid und β -Butyrolacton wurden bei 50-60° C umgesetzt. Alle Versuche wurden in Masse oder in Lösungen in Dichlorethan oder Acetonitril durchgeführt.

Die Makroinitiatoren wurden durch verschiedene Methoden hergestellt. Der Bortrifluorid-Makroinitiator wurde mit demselben Verfahren hergestellt, das für das Methyltriflatmodifikat eingesetzt wurde. Für den Einsatz von Triethyloxonium-Pentachlorantimonat wurde zuerst die Verbindung in Acetonitril gelöst und danach unter Kühlung mit einer Lösung des Oxazolinmodifikats gemischt. Für die Synthese der Makroinitiatoren aus Silberhexafluoroantimonat und Silberperchlorat wurde zuerst das oxazolinhaltige Copolymer mit Methyliodid in Acetonitril 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Entfernung des restlichen Methyliodids wurde unter Erwärmung der Lösung und unter Spülung mit Stickstoff

eine Lösung des Silbersalzes zugegeben. Die Produkte wurden mit dem normalen Auflösungs-/Ausfällungsverfahren gereinigt.

3.6 Blendherstellung

3.6.1 Lösungsblends

Die Herstellung der Lösungsblends erfolgte aus jeweils 5% iger (Ma%) Lösung der Polymere. Dabei wurde Aceton oder Chloroform für das SAN und die Ppropfcopolymere sowie Benzylalkohol für die PA-6 enthaltenden Blends als Lösungsmittel verwendet. Die Lösungen wurden für die SAN-Blends bei Raumtemperatur und für die PA-Blends bei 150 °C vereinigt und 15 Minuten lang gerührt. Schließlich wurde die Lösung zur Verdampfung des Lösungsmittels auf einem Objektträger unter den Abzug getropft. Danach wurde das Produkt von dem Objektträger entfernt und 48 Stunden getrocknet. In einer alternativen Methode wurde jede Blendkomponente aufgelöst und danach langsam in Cyclohexan getropft, so dass der Polymerblend ausfiel. Danach wurde das Produkt unter Vakuum filtriert und im Trockenschrank bei 50 °C drei Tage getrocknet.

3.6.2 Mechanische Mischung

Bei der mechanischen Mischung wurden die Blendkomponenten abgewogen und mit einer Labormühle zermahlen und gemischt. Aus der Polymermischung wurden bei 220 °C Tabletten gepresst. Blends aus SAN/Polyamid und SAN/Polyamid/Ppropfcopolymer wurden nach dieser Methode hergestellt.

3.7 Charakterisierung

Als Charakterisierungsmethoden wurden FTIR-Spektroskopie, ¹H-NMR- und Spektroskopie, Elementaranalyse, Differentialkalorimetrie (DSC), Thermogravimetrie (TGA), Gelpermeationschromatographie (GPC), Schwingungsrheometrie und Lichtstreuung eingesetzt. Ellipsometrie und Kontaktwinkelbestimmungen wurden im Institut für Physikalische Chemie der TU Clausthal durchgeführt.

3.7.1 FTIR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit dem FTIR-Gerät BIO-RAD Digilab FTS 7000, welches mit dem Programm BIO-RAD Win-IR Pro 3.1 betrieben wurde. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur unter Umgebungsdruck durchgeführt. Für die Standardmessungen wurde ein Photoakustik-(PAS)-Messkopf (MTEC, Modell 300) verwendet. Alternativ wurden Transmissionsmessungen durchgeführt, bei denen das Polymer in Aceton oder Chloroform gelöst wurde und auf einen KBr Pressling aufgetragen wurde, um einen dünnen Film zu erzeugen.

3.7.2 NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren wurden als 200 MHz-Messungen an einem DPX 200 der Firma BRUKER aufgenommen. 15-20 mg der Probensubstanz wurden in deuteriertem Chloroform, DMSO, Methanol oder Acetonitril gelöst, wobei 1 % Tetramethylsilan als innerer Standard diente. Die Auswertung der Spektren erfolgte aufgrund der unklaren Signalstrukturen der vermessenen Polymere nur qualitativ.

3.7.3 Elementaranalyse

Zur Bestimmung des Gehalts an Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel wurde das Gerät VARIO EL der Firma ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GmbH verwendet. Die Kalibrierung erfolgte mit Acetanilid (C, H, N), Sulfanilsäure (C, H, N, S) bzw. Benzoesäure (O). Bei den Messungen wurden jeweils 5-8 mg Probe verwendet, wobei Dreifachbestimmungen durchgeführt wurden.

3.7.4 Differentialkalorimetrie

Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen und Schmelzwärmen erfolgte mit einem DSC-Geräteverbund (DSC 820 und DSC 30) der Firma METTLER TOLEDO. Eine Probenmasse von ca. 10 mg wurde in Tablettenform in einem Aluminium-Tiegel vermessen, wobei während der Messung die Messzelle mit Reinstickstoff (50 mL/min) gespült wurde. Die Kalibrierung der Messzellen erfolgte mit Indium als Referenzsubstanz. Zur besseren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden alle Proben zunächst über ihre T_g aufgeheizt und getempert, um eine einheitliche thermische Vorgeschichte zu erzielen. Die Bestimmung der T_g erfolgte aus dem

Thermogramm der zweiten Aufheizung (Heizrate: 20 K/min), wobei der Wendepunkt der Wärmestromkurve als Glasübergangstemperatur ausgewertet wurde.

3.7.5 Gelpermeationschromatographie

Die Molmassenbestimmung der Polymerproben erfolgte durch Gelpermeationschromatographie (GPC), wobei das Gerät 150 CV der Firma WATERS verwendet wurde. Als Lösungsmittel diente THF, wobei eine Polymerkonzentration von 2 g/L vorlag (Injektionsvolumen 100 μ L). Die Messtemperatur betrug 25 °C, die Durchflussrate 1 mL/min. Für die Trennung wurden die STYRAGEL-Säulen HAT 3, HAT 4 und HAT 5 verwendet. Die Detektion erfolgte über ein RI-Refraktometer, wobei Styrol (POLYSCIENCE) als Standard verwendet wurde. Durch das Comonomer AN ist mit einer Verfälschung der Werte zu rechnen. Da die Versuche aber nur untereinander verglichen wurden, ist dies nicht von großer Bedeutung.

3.7.6 Schwingungsrheometrie

Die Versuche wurden auf einem DYNAMIC ANALYZER RDA II der Firma RHEOMETRICS SCIENTIFIC durchgeführt. Dabei wurde eine Platte-Platte-Geometrie (Plattenmaterial Aluminium) mit einem Plattendurchmesser von 13 mm verwendet. Vor Beginn jeder Messung wird der Messspalt auf 0 mm kalibriert, wobei die Kalibriertemperatur konstant gehalten wurde. Vor dem Start der Messung wird eine Messspaltkorrektur vorgenommen. Während der Messung übernimmt das Messgerät die Korrektur. Die Probe wurde bei Raumtemperatur in das Messinstrument eingesetzt und durch leichten Druck der Platten fixiert. Beim Aufheizen auf die Starttemperatur wurde darauf geachtet, dass die durch die Wärmeausdehnung der Tablette entstehende Normalkraft gering blieb und die Tablette nicht aus dem Messinstrument ausgepresst wurde. Die Messungen wurden entweder mit variabler Amplitude, mit variabler Temperatur oder mit variabler Frequenz und Temperatur durchgeführt.

3.7.6.1 Presstabletten-Herstellungsmethoden

Für die rheologische Analyse in dem verwendeten Rheometer müssen die Proben in Form von Tabletten mit 13 mm Durchmesser vorliegen. Da die Struktur heterogener Polymermischungen von den Mischbedingungen und dem Herstellungsprozess abhängt, stellt die Tablettenherstellung einen wichtigen Vorprozess dar.

Für Lösungs- und Schmelzblends wurden 140 mg der Probe entnommen, abgewogen und in die Presse gebracht. Für 3 Minuten wird die Tablette mit einem Durchmesser von 13 mm an eine Vakuumpumpe angeschlossen, um mögliche Gasblasen, die die Messung stören könnten, zu vermeiden. Danach wurde die Probe 5 Minuten mit 10 t Gewichtskraft gepresst. Auch während des Pressvorgangs blieb die Vakuumpumpe an. Schließlich wurde die Tablette aus der Presse genommen und zunächst im Rheometer gemessen.

Die aus mechanischer Mischung hergestellten Proben wurden mit 10 t Druck unter Vakuum gepresst. Noch an der Vakuumpumpe angeschlossen, wurde die Presse auf 230 °C und 5 t Druck gebracht. Mit dem Einsatz einer beheizten Presskammer wurde abgesichert, dass das Polyamid geschmolzen war.

3.7.6.2 Amplituden-Sweep-Test (Dynamic Strain Sweep)

Der Amplituden-Sweep dient zur Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereichs (LVB) des Probenmaterials. In ihm zeigen die rheologischen Größen bei konstanter Frequenz (6,28 rad/s) keine Abhängigkeit von der Amplitude. Als Temperatur wurde die jeweils niedrigste Temperatur der nächsten Messung gewählt, die Anfangsamplitude betrug 0,03 %. Beim Verlassen des LVB wurde die Messung abgebrochen. Für alle anderen Messungen wurde die Amplitude so gewählt, dass sie innerhalb des LVB lag.

3.7.6.3. Temperatur-Sweep-Test (Dynamic Temperature Ramp Test)

Mit Hilfe dieser Testmethode lassen sich die thermomechanischen Eigenschaften der Probe bestimmen, indem bei konstanter Messfrequenz (6,28 rad/s) und konstanter Messamplitude (ermittelt im Amplituden-Sweep-Test) ein Temperaturprogramm durchfahren wird. Je nach Probensubstanz wurde der Bereich von 250 bis 60 °C vermessen. Zur besseren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden alle Proben zunächst aufgeheizt und ca. 10 Minuten getempert, um eine einheitliche thermische Vorgeschichte zu schaffen. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Messkurven handelt es sich um Abkühlkurven (2 K/min.), da hier die beste Reproduzierbarkeit erreicht werden konnte.

3.7.6.4 Frequenz-Temperatur-Sweep-Test (Dynamic Frequency Temperature Sweep)

Mit diesem Test lassen sich die rheologischen Größen in Abhängigkeit von Temperatur und Messfrequenz bestimmen und mit Hilfe der Gerätesoftware (RHIO 4.3.2) in sogenannte Masterkurven umwandeln. Aus diesen sind Größen wie die Nullscherviskosität und die Fließaktivierungsenergie zugänglich. Zwischen den Frequenz-Sweeps (100 - 0,05 rad/s) wird schrittweise die Temperatur erhöht (5 K bzw. 10 K), wobei die Amplitude (ermittelt im Amplituden-Sweep-Test) konstant bleibt. Zur Erstellung einer Masterkurve sind mindestens drei Frequenz-Sweeps notwendig. Der verwendete Temperaturbereich orientiert sich an den Glasübergangstemperaturen ($T_g + \sim 15$ K) und variierte je nach vermessenem System, wobei er innerhalb einer Gruppe konstant gehalten wurde.

3.8 Verwendete Substanzen

3.8.1 Monomere und Polymere

Acrylnitril CH_2CHCN $M = 53,06 \text{ g/mol}$ CAS: [107-13-1] $K_p = 77-78^\circ\text{C}$	Styrol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$ $M = 104,15 \text{ g/mol}$ CAS: [100-42-5] $K_p = 145^\circ\text{C}$
Methylmethacrylat $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ $M = 100,12 \text{ g/mol}$ CAS: [80-62-6] $K_p = 101^\circ\text{C}$	Butylmethacrylat $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ $M = 142,20 \text{ g/mol}$ CAS: [97-88-1] $K_p = 160-163^\circ\text{C}$
N-Vinylcarbazol $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$ $M = 193,24 \text{ g/mol}$ CAS: [1484-13-5] $F_p = 60-65^\circ\text{C}$	Acrylsäure CH_2CHCOOH $M = 72,06 \text{ g/mol}$ CAS: [79-10-7] $K_p = 141^\circ\text{C}$
2-Methyloxazolin $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$ $M = 85,10 \text{ g/mol}$ CAS: [1120-64-5] $K_p = 110^\circ\text{C}$	Methacrylsäure $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ $M = 86,09 \text{ g/mol}$ CAS: [79-41-4] $K_p = 159-163^\circ\text{C}$
2-Ethyloxazolin $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ $M = 99,13 \text{ g/mol}$ CAS: [10431-98-8] $K_p = 128-129^\circ\text{C}$	2-Phenyloxazolin $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$ $M = 147,17 \text{ g/mol}$ CAS: [7127-19-7] $K_p = 75^\circ\text{C}/0,3 \text{ mm Hg (Lit.)}$
1,3,5-Trioxan $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ $M = 90,08 \text{ g/mol}$ CAS: [110-88-3] $F_p = 59-62^\circ\text{C}$	Tetrahydrofuran $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ $M = 72,11 \text{ g/mol}$ CAS: [109-99-9] $K_p = 66-67^\circ\text{C}$
Cyclohexenoxid $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ $M = 98,14 \text{ g/mol}$ CAS: [286-20-4] $K_p = 131-133^\circ\text{C}$	b-Butyrolacton $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ $M = 86,09 \text{ g/mol}$ CAS: [3068-88-0] $K_p = 71-73^\circ\text{C}/29 \text{ mm Hg}$
Solketalâ $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ $M = 132,16 \text{ g/mol}$ CAS: [100-79-8] $K_p = 189-191^\circ\text{C}$	Poly(styrol-co-acrylnitril) (S/AN); "SCONAROL"; BUNA AG 38 mol% AN; $M_n = 102.000 \text{ g/mol}$; $T_g = 113^\circ\text{C}$
Poly(styrol-co-vinyloxazolin) Aldrich $T_g = 72^\circ\text{C}$	Polyamid 6 PA-6; RIEDEL-DE-HAEN $T_M = 210^\circ\text{C}$
ABS Albis Plastics	Therban Bayer AG

3.8.2 Additive

2-Aminoethanol , > 98 % C_2H_7NO , M = 61,08 g/mol CAS: [141-43-5] Kp = 170 °C	2-Amino-2-methyl-1-propanol , > 98 % $C_4H_{11}NO$, M = 89,14 g/mol CAS: [124-68-5] Kp = 165 °C
2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol > 97 % $C_5H_{13}NO_2$, M = 119,16 g/mol CAS: [115-70-8] Kp = 265 °C	2-Aminophenol > 99 % C_6H_7NO , M = 109,13 g/mol CAS: [95-55-6] T _M = 174-176 °C
Ethylendiamin > 98 % $C_2H_8N_2$, M = 60,10 g/mol CAS: [107-15-3] Kp = 117-118 °C	1-Amino-2-propanol C_3H_9NO , M = 75,11 g/mol CAS: [78-96-6] Kp = 160 °C
Essigsäure $C_2H_4O_2$, M = 60,05 g/mol CAS: [64-19-7] Kp = 118 °C	Chloressigsäure $ClCH_2COOH$, M = 94,50 g/mol CAS: [79-11-8] Kp = 189 °C
Trichloressigsäure $C_2HCl_3O_2$, M = 163,39 g/mol CAS: [76-03-9] Kp = 196 °C	Essigsäurechlorid C_2H_3ClO , M = 78,50 g/mol CAS: [75-36-5] Kp = 52 °C
Benzoessäure $C_7H_6O_2$, M = 122,12 g/mol CAS: [65-85-0] Kp = 249 °C	Glucosamin-hydrochlorid $C_6H_{13}NO_5 \cdot HCl$, M = 215,63 g/mol CAS: [66-84-2] Kp = 190-194 °C (Zersetzung.) (Lit.)

3.8.3 Katalysatoren und Cointiatoren

Zinkacetat Dihydrat > 99 % $C_4H_6ZnO_4 \cdot 2H_2O$ CAS: [5970-45-6] M = 219,50 g/mol	Dibutylzinnoxid > 98 % $C_8H_{18}SnO$, M = 248,9 g/mol CAS: [818-08-6] Fp > 300 °C
Methyltriflat $C_2H_3F_3O_3S$, M = 164,10 g/mol CAS: [333-27-7] Kp = 94-99 °C	Bortrifluorid Etherat $BF_3 \cdot C_4H_{10}O$, M = 141,93 g/mol CAS: [109-63-7] Kp = 126 °C
Triethyloxonium hexachloroantimonat $C_6H_{15}Cl_6OSb$ CAS: [3264-67-3] M = 437,66 g/mol	Silber Hexafluoroantimonat AgF_6Sb CAS: [26042-64-8] M = 343,62 g/mol
Silberperchlorat $AgClO_4$ CAS: [7783-93-9] M = 207,32 g/mol	Methyliodid CH_3I CAS: [74-88-4] M = 141,94 g/mol

3.8.4. Weitere Substanzen

Methanol (Fällungsmittel) CH_3O , $M = 32,04 \text{ g/mol}$ CAS: [67-56-1] $K_p = 64,7 \text{ }^\circ\text{C}$	Aceton (Lösungsmittel) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $M = 58,08 \text{ g/mol}$ CAS: [67-64-1] $K_p = 56 \text{ }^\circ\text{C}$
1-Methyl-2-pyrrolidon (Lösungsmittel) $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$, $M = 99,13 \text{ g/mol}$ CAS: [872-50-4] $K_p = 202 \text{ }^\circ\text{C}$; $81\text{-}82 \text{ }^\circ\text{C}/10 \text{ mm Hg}$	1,4-Dichlorbenzol (Lösungsmittel) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, $M = 147,00 \text{ g/mol}$ CAS: [106-46-7] $K_p = 173 \text{ }^\circ\text{C}$
Cyclohexan (Fällungsmittel) C_6H_{12} , $M = 84,16 \text{ g/mol}$ CAS: [110-82-7] $K_p = 80,7 \text{ }^\circ\text{C}$	Petrolether (Fällungsmittel) CAS: [8032-32-4] $K_p = 30\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$
1,4-Dioxan (Lösungsmittel) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$, $M = 88,11 \text{ g/mol}$ CAS: [123-91-1] $K_p = 100\text{-}102 \text{ }^\circ\text{C}$	N,N-Dimethylformamid (Lösungsmittel) $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, $M = 73,09 \text{ g/mol}$ CAS: [68-12-2] $K_p = 153 \text{ }^\circ\text{C}$
1,2-Dichlorethan (Lösungsmittel) $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, $M = 98,96 \text{ g/mol}$ CAS: [107-06-2] $K_p = 83 \text{ }^\circ\text{C}$	Dichlormethan (Lösungsmittel) CH_2Cl_2 , $M = 84,93 \text{ g/mol}$ CAS: [75-09-2] $K_p = 40 \text{ }^\circ\text{C}$
Chloroform (Lösungsmittel) CHCl_3 , $M = 119,39 \text{ g/mol}$ CAS: [67-66-3] $K_p = 60,5\text{-}61,5 \text{ }^\circ\text{C}$	Dimethylsulfoxid (Lösungsmittel) $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$, $M = 78,13 \text{ g/mol}$ CAS: [67-68-5] $K_p = 189 \text{ }^\circ\text{C}$

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Voruntersuchungen

4.1.1 Bildung von cyclischen Iminoethern aus acrylnitrilhaltigen Copolymeren - Einfluss des Comonomers und des AN-Gehaltes

Die bisherigen Untersuchungen in unserem Arbeitskreis zur Bildung von Oxazolinstrukturen in nitrilhaltigen Copolymeren wurden meist mit Poly(styrol-*co*-acrylnitril) (SAN) als Ausgangsprodukt durchgeführt [254, 107-112]. Ziel dieses Teils der Arbeit war es, den Einfluss von verschiedenen Comonomeren sowie der Copolymerzusammensetzung auf die Bildung von Oxazolinringen zu untersuchen. Die Art des Comonomeres kann eine wichtige Rolle bei der Umwandlung der Nitrilgruppen spielen. Einerseits können voluminöse Substituenten zu einer sterischen Hinderung der Reaktion führen, andererseits können stark elektronenziehende oder elektronenschiebende Gruppen eine co-katalytische Wirkung haben.

Der Einfluss des Comonomers ist entscheidend bei der Reaktion von Polyacrylnitril (PAN) mit 2-Aminoethanol in polaren Lösungsmitteln. Infolge der freien Elektronen der benachbarten Nitrilgruppen läuft die Reaktion über ein Iminintermediat und nicht, wie bei S/AN bekannt, über einen Imidester [255]. Obwohl die Reaktion über das Iminintermediat bei niedrigen Temperaturen abläuft (120 °C; die Reaktion über den Imidester läuft ab 150 °C), konkurriert sie mit Cyclisierungs- und Hydrolysereaktionen, welche die Umsetzung von Polyacrylnitril zu Poly(vinylloxazolin) erschwert (Abb. 4-1) [256-259].

Es ist anzumerken, dass in weiteren Versuchen festgestellt wurde, dass, wenn PAN in unpolaren Lösungsmitteln suspendiert ist, die Reaktion über das Imidesterintermediat verläuft, welches uns die Einführung von 2-Oxazolinen auf PAN-Oberflächen ermöglicht hat (siehe Kap. 4-6).

Um möglichst umfassende Aussagen über den Comonomereinfluss zu erhalten, wurden Acrylnitrilcopolymere mit verschiedenen Partnern, wie z. B. Styrol, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat und -Vinylcarbazol in unterschiedlichen Zusammensetzungen synthetisiert. Diese Copolymere wurden danach als Edukte zur Erzeugung von 2-Oxazolinen mit *o*-Aminophenol und 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol (AEPD) eingesetzt (Abb. 4-2, siehe Anhang).

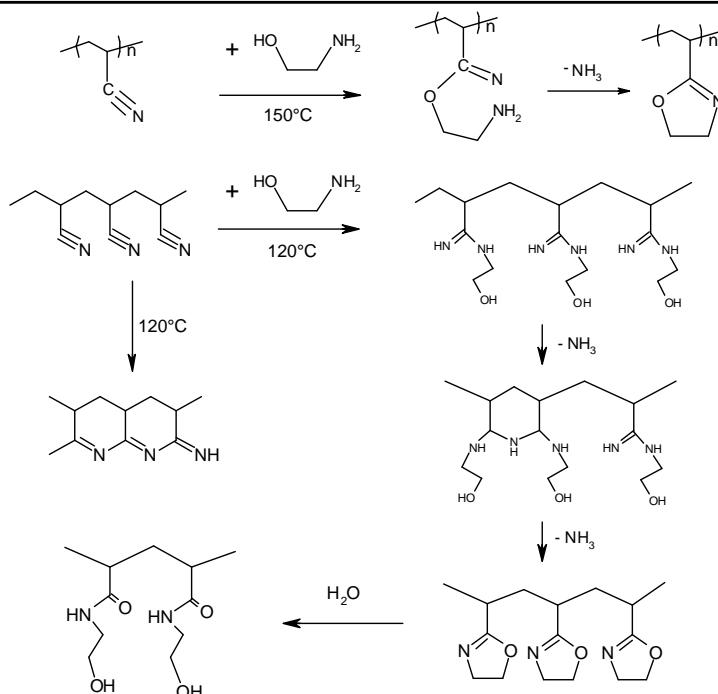


Abb. 4-1: Reaktionen von Polyacrylnitril und Acrylnitrilcopolymeren mit 2-Aminoethanol

4.1.1.1 Erzeugung von cyclischen Iminoethern - Reaktionen mit o-Aminophenol (o-AP) und 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol (AEPD)

Die Reaktionen an den verschiedenen Copolymeren sollten mit o-AP und AEPD durchgeführt werden, weil diese beiden Aminoalkohole die größte Reaktivität gegenüber Nitrilgruppen aufweisen. Auf Grund der im Knetter notwendigen großen Mengen an Copolymer wurden alle Reaktionen in Ampullen durchgeführt. Um die Reproduzierbarkeit der Reaktionen nachzuweisen, wurden einige Versuche in einem 100 mL Reaktor wiederholt.

Wegen des hohen Siedepunktes und der Fähigkeit, alle verwendeten Copolymere zu lösen, wurden die Versuche in N-Methylpyrrolidon bei einer Temperatur von 150°C durchgeführt. Als Katalysator kam Zinkacetat zur Anwendung. Das Verhältnis [Copolymer:Aminoalkohol:

Katalysator] wurde mit [1:1:0,05] festgelegt. Die gewählten Reaktionszeiten betrugen 1, 3, 6, 12 und 24 Stunden.

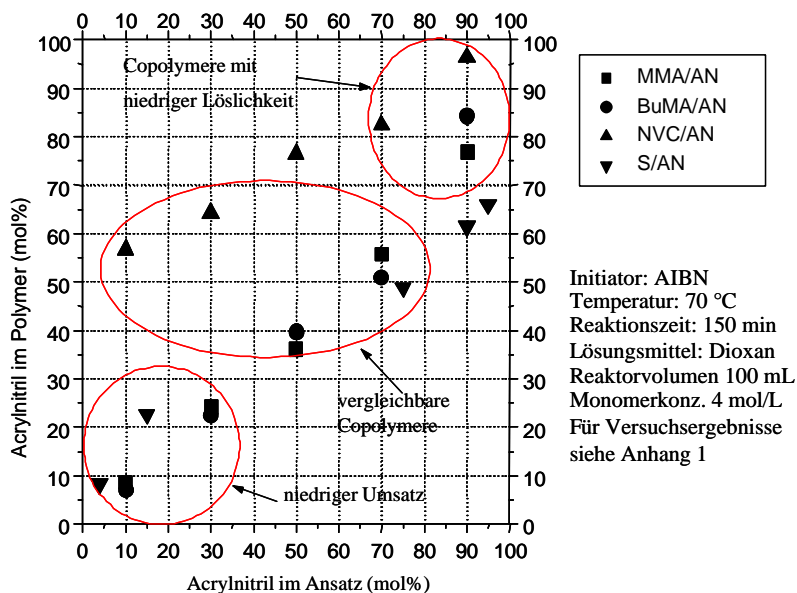


Abb. 4-2: Zusammensetzung der verschiedenen synthetisierten Copolymere

Die ersten Versuche zeigten, dass mit o-Aminophenol im Vergleich zu AEPD höhere Umsätze erreichbar waren. Zusätzlich konnte durch die dunklere Färbung von o-Aminophenol leichter entschieden werden, wann die Produkte ausreichend gereinigt waren. Deshalb wurden alle weiteren Versuche mit o-Aminophenol durchgeführt.

4.1.1.2 Analytik

Bei der Bestimmung des Oxazolingehalts der Produkte traten zwei Probleme auf. Einerseits erschwerte die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der eingesetzten Copolymere die spektroskopische Untersuchung, andererseits wiesen die Copolymere mit höherem AN-Anteil eine geringe Löslichkeit auf (Abb. 4-2). Mit Hilfe der Elementaranalyse konnte, über die Sauerstoffbestimmung, der Umsatz ermittelt werden. Bedingt durch den hohen Ausgangssauerstoffgehalt konnten für die Copolymere MMA/AN und BuMA/AN keine

zuverlässigen Umsatzdaten erhalten werden. Der Umsatz für diese Proben ließ sich jedoch über die ^1H -NMR-Spektroskopie berechnen, indem das Signal der aromatischen Protonen der Benzoxazolringe integriert wurde (Abb. 4-3). Diese Berechnung war für die S/AN- und NVC/AN-Copolymere wegen ihres Anteils an aromatischen Strukturen nicht möglich.

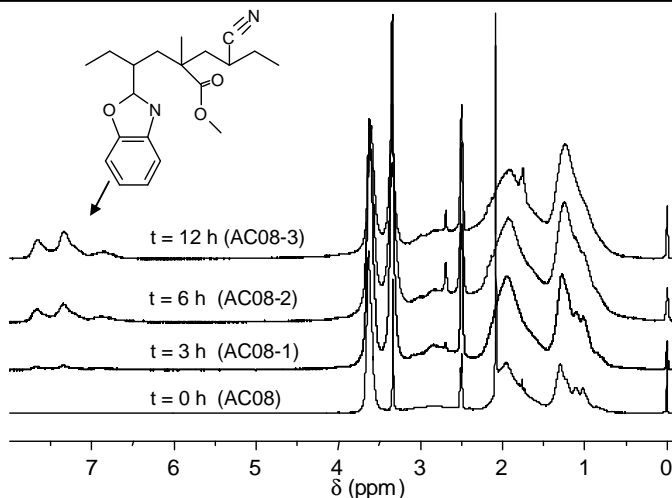


Abb. 4-3: Verlauf der Ringbildung mit der Zeit mit ^1H -NMR

Um eine aussagekräftigere Methode für die Umsatzbestimmung zu benutzen, wurden alle Produkte durch FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Zur quantitativen Bestimmung des Oxazolingehalts wurde die Nitrilbande bei 2240 cm^{-1} mit der Anhydridbande eines inneren Standards aus Poly(styrol-*-maleinsäureanhydrid*) (PS/MSA) verglichen. Die Kalibrierkurve wurde mit mechanischen Mischungen von PAN und PS/MSA erstellt. Obwohl diese Methode für alle Proben einsetzbar ist, wurden bei geringen Umsätzen niedrige Auflösungen erhalten. Deswegen war eine Umsatzbestimmung für die Proben mit kleineren AN-Gehalten nicht möglich. Die verschiedenen verwendeten Methoden wurden miteinander verglichen. Es wurde eine gute Übereinstimmung zwischen ^1H -NMR und FTIR gefunden. Die Auswertung der Elementaranalyse ergab im Vergleich zur FTIR-Methode immer höhere Umsätze. Dieses Verhalten kann an Lösungsmittelresten liegen, die den Sauerstoffgehalt der Probe beeinflussen. Die Tabelle 4-1 fasst die unterschiedlichen eingesetzten Methoden zusammen.

Tabelle 4-1: Verwendete Analysemethoden und ihre Einsetzbarkeit

Proben	Elementaranalyse	¹ H-NMR	FTIR
S/AN	++	-	+
NVC/AN	++	-	+
MMA/AN	-	++	+
BuMA/AN	-	++	+

Es konnte festgestellt werden, dass für die verschiedenen Copolymere eine Ringbildung stattgefunden hat. Allerdings traten bei Copolymeren mit höherem AN-Gehalt (>75 mol%) bereits nach wenigen Stunden unlösliche/vernetzte Produkte auf. Eine Erklärung dafür sind die bei Polyacrylnitril bekannten intra- und intermolekularen Cyclisierungsreaktionen der Nitrilgruppen. Bei kleineren AN-Gehalten (< 30 %) war der Umsatz der Reaktion sehr niedrig und konnte durch FTIR-Spektroskopie nicht bestimmt werden (Abb. 4-1).

Letztendlich konnten nur Proben mit AN-Gehalten zwischen 50 mol% und 65 mol% verglichen werden. In diesem Bereich sind für die Reaktionen an NVC/AN-Copolymeren Umsätze der Nitrilgruppen zwischen 18 mol% und 35 mol%, für S/AN- und BuMA/AN-Copolymere von 12-60 mol% sowie für MMA/AN-Copolymere von 28 - 65 mol% erreicht worden (Abb. 4-4, Tabelle 4-2).

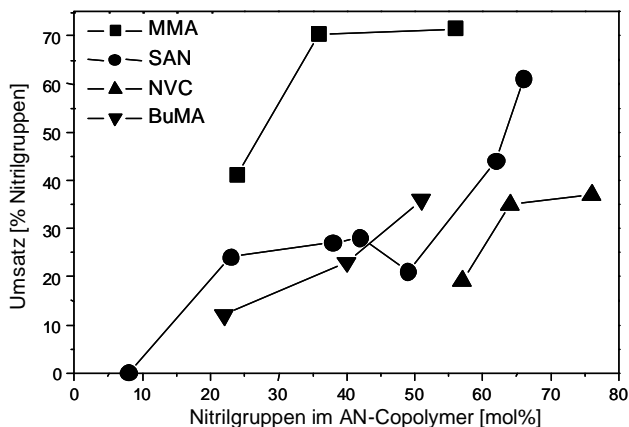


Abb.4-4: Umsatz der Nitrilgruppen bei den verschiedenen AN-Copolymeren (für Versuchsergebnisse siehe Tabelle 4-2)

Für MMA/AN sind bei drei verschiedenen Copolymerzusammensetzungen die Umsätze über die Reaktionszeit untersucht worden. Es wurde festgestellt, dass nach sieben Stunden die Reaktion in Lösung beendet ist (Abb. 4-5).

Werden die Umsätze der Nitrilgruppen für unterschiedliche Copolymere mit derselben Konzentration an Acrylnitrilgruppen verglichen, so kann festgestellt werden, dass die Umsätze bei S/AN- und BUMA/AN-Copolymeren ähnlich sind. Für MMA/AN Copolymere liegen die Umsätze höher. Für das sterisch anspruchsvollere NVC/AN wurden die kleinsten Umsätze bestimmt. Dies deutet darauf hin, dass sowohl die Aromatizität von S und NVC als auch die Sauerstoffatome im MMA und BUMA keinen deutlichen Einfluss auf den Umsatz haben. Jedoch hängt der Umsatz entscheidend vom Volumen der verschiedenen Comonomere ab.

Tabelle 4-2: Erhaltene Umsätze der Nitrilgruppen für die verschiedenen Copolymere

Versuchsnummer	Copolymer	mol% AN	E.A	¹ H NMR	FTIR	mol% Oxa. (nach FTIR)
AC-07-04	MMA/AN	77	unlös.	unlös.	unlös.	
AC-08-04	MMA/AN	56	-	54	71	40
AC-02-04	MMA/AN	36	-	45	70	25
AC-05-04	MMA/AN	24	-	21	41	10
AC-06-04	MMA/AN	9	-	n.b.	n.b.	
AC-13-03	BuMA/AN	84	unlös.	unlös.	unlös.	
AC-11-03	BuMA/AN	51	-	30	36	18
AC-03-03	BuMA/AN	40	-	25	23	9
AC-09-03	BuMA/AN	22	-	15	12	3
AC-10-03	BuMA/AN	7	-	n.b.	n.b.	
AC-15-04	NVC/AN	96	unlös.	unlös.	unlös.	
AC-16-04	NVC/AN	82	unlös.	unlös.	unlös.	
AC-14-04	NVC/AN	76	56	-	35	27
AC-17-04	NVC/AN	64	43	-	32	20
AC-18-04	NVC/AN	57	28	-	18	10
ACV407-1	S/AN	66	68	-	61	40
ACV408-1	S/AN	62	40	-	44	27
ACV410-1	S/AN	49	30	-	21	10
ACV409-1	S/AN	42	37	-	28	12
AC-SAN	S/AN	38			27	10
AC-19-05	S/AN	23	30	-	24	6
AC-20-05	S/AN	8	0	-	n.b.	

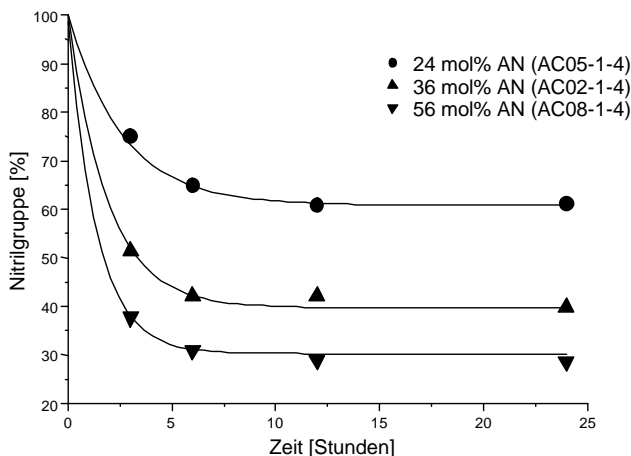


Abb. 4-5: Verlauf der Ringbildung für die MMA/AN-Copolymere (für Versuchsergebnisse siehe Anhang 1)

4.1.1.3 Fazit

Die Reaktion zwischen Nitrilgruppen und Aminoalkoholen, die zu 2-Oxazolinen führt, wurde für verschiedene Acrylnitrilcopolymeren erfolgreich durchgeführt. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurde ein großer sterischer Einfluss der verwendeten Comonomere auf diese Reaktion deutlich nachgewiesen. Zudem konnten bei kürzeren Reaktionszeiten bei Verwendung von S/AN und MMA/AN Copolymeren Oxazolingehalte bis 40 mol% erreicht werden.

4.1.2 Reaktivität der am Polymer gebundenen substituierten 2-Oxazoline

In vorherigen Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe [107-112, 254] wurden durch die Verwendung substituierter 2-Aminoalkohole sowie von 2-Aminophenol bei Reaktionen in der Schmelze Oxazolin- und Benzoxazolstrukturen in S/AN eingeführt. In diesem Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktivität von den entstandenen Gruppen untersucht. Obwohl im Vergleich mit niedermolekularen unsubstituierten 2-Oxazolinen eine deutlich niedrigere Reaktivität erwartet wurde, können die Oxazolylcopolymere mit elektrophilen Verbindungen reagieren. Diese Reaktionen können zu zahlreichen Anwendungsbereichen führen, wie z. B. in der Kompatibilisierung von Blends, in der sog. „solid phase“-Katalyse oder in der Komplexierung von Schwermetallen.

Die Reaktionen von 2-Oxazolinen können in zwei Gruppen unterteilt werden. Einerseits gibt es die Reaktionen, die am α -Kohlenstoffatom des Oxazolins stattfinden, d. h. die Reaktionen, in denen der Oxazolinring erhalten bleibt. In diesem Fall wird die hohe Stabilität substituierter 2-Oxazoline ausgenutzt, um substituierte Carbonylverbindungen zu erzeugen [8]. Da die an das Polymer gebundenen Oxazolinstrukturen tertiäre α -Kohlenstoffatome enthalten, die zur Hauptkette gehören, werden solche Reaktionen in dieser Arbeit nicht betrachtet. Andererseits sind die Ringöffnungsreaktionen zu nennen. Diese Reaktionen führen im niedermolekularen Bereich in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen sowie den Substituenten an der 2- und 4-Position entweder zu β -Hydroxylesteramiden oder zu β -Aminocarbonsäureestern (Abb. 4-6) [6].

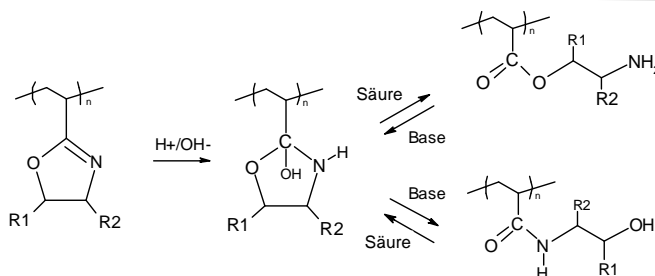


Abb. 4-6: Ringöffnungsreaktionen von 2-Oxazolinen

Um die Stabilität der am Polymer erzeugten substituierten Oxazolinringe zu untersuchen, sind Umsetzungen mit verschiedenen elektrophilen Verbindungen durchgeführt worden. Dafür kamen Modifikate von o-Aminophenol (oAP), Aminoethanol (AE), 2-Amino-2-ethylpropan-1,3-diol (AEPD) und 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP) zum Einsatz. (Abb. 4-7) Hierbei muss beachtet werden, dass der Oxazolingehalt der verschiedenen Modifikate sehr unterschiedlich war. Während für die AEPD- bzw. o-AP-Modifikate Oxazolingehalte von 15 bzw. 20 mol% erhalten wurden, haben die AE- bzw. AMP-Modifikate nur 6 bzw. 9 mol%. Deswegen war für die AE- und AMP-Modifikate eine quantitative Untersuchung durch Elementaranalyse unmöglich.

Die Produkte wurden mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie, Elementaranalyse und DSC untersucht. ^1H -NMR-Spektroskopie konnte nicht erfolgreich eingesetzt werden, weil es sich bei der Ringöffnung um eine Isomerisierungsreaktion handelt und die Unterschiede zwischen Edukten und Produkten in den meisten Fällen unbemerkt waren.

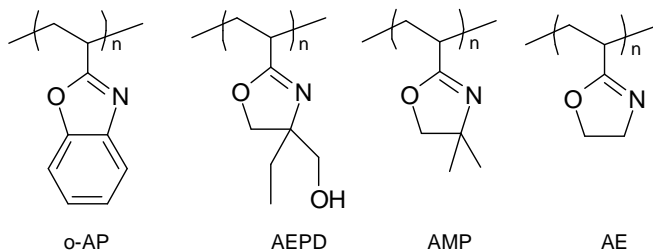


Abb. 4-7: Eingesetzte Oxazolinstrukturen

4.1.2.1 Hydrolyse mit wässrigen anorganischen Säuren

Die Reaktionen der cyclischen Imidsäureester mit Wasser oder mit Lösungen von Halogenwasserstoffsäuren verlaufen unter Ringöffnung zu 2-Aminoethylcarbonsäureestern, seltener zu N-Alkylcarbonsäureamidderivaten [260]. Mit dem Ziel, eine vollständige Ringöffnung der Modifikate zu erreichen, wurden die ersten Versuche mit starken anorganischen Säuren durchgeführt. Hierzu wurden Lösungen von Salzsäure in Dioxan benutzt.

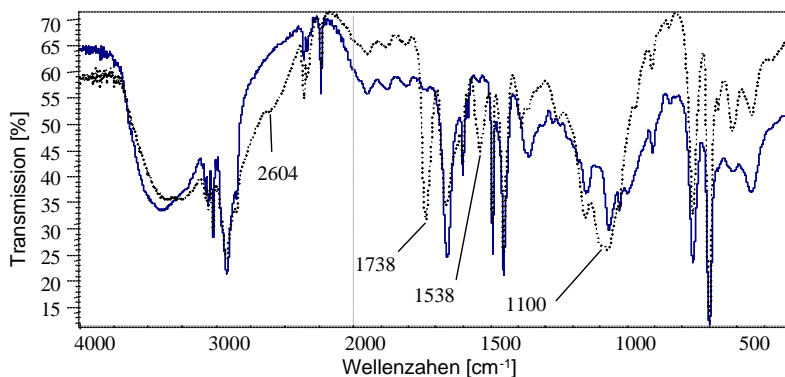


Abb. 4-8: FTIR-Spektrum der Reaktion vom AEPD-Modifikat mit verdünnter Salzsäure (—) Edukt, (.....) Produkt

Nach 15 Minuten Reaktionszeit fiel das Produkt aus. Es löste sich nur in DMF, was auf eine höhere Polarität des Produkts hindeutet. In den FTIR-Spektren der Produkte mit AE und AEPD konnten neue Banden bei 1738 cm⁻¹ (Carbonyl) und bei 1100 cm⁻¹ (C-O) gefunden werden, die

einer Esterfunktion zugeordnet werden können (Abb. 4-8). Das würde bedeuten, dass die Oxazolinringe zu β -Aminoestern reagiert haben. Eine Ammoniumsalzbande bei 2604 cm^{-1} stimmt mit dieser Annahme überein. Allerdings deutet eine Schulter bei 1600 cm^{-1} (Carbonylbande von Amiden) darauf hin, dass ein kleiner Anteil der Ringe β -Hydroxyesteramidstrukturen gebildet hat. Auch wurde in allen Produkten noch die Oxazolinbande bei 1650 cm^{-1} gemessen, was auf eine nicht vollständig verlaufene Reaktion hinweist.

Parallel zu den Versuchen mit Salzsäure sind Blindversuche mit Lösungen von Wasser in Dioxan bei verschiedenen Temperaturen gemacht worden. Die Ergebnisse zeigten, dass ab $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Teil der vorhandenen Oxazolinringe geöffnet wurde. Die Produkte zeigten dieselbe Zusammensetzung, aber einen offensichtlich geringeren Umsatz als die mit Salzsäure umgesetzten Modifikate. Ein ähnliches Verhalten kann festgestellt werden, wenn die Edukte mit Hilfe von Salzen, wie z. B. Aluminiumsulfat, ausgefällt werden.

In dem FTIR-Spektrum des Produkts der Reaktion von o-AP in Anwesenheit von Salzsäure in verschiedenen Konzentrationen ist nur eine kleine Carbonylbande zu sehen, was einem geringeren Umsatz entspricht. Dieses Verhalten liegt an der höheren Stabilität der Benzoxazolringe.

Mit Hilfe der Sauerstoffbestimmung ließ sich der Umsatz der Reaktion für die AEPD- und o-AP-Modifikate bestimmen (Tabelle 4-3). Jedoch konnte das Verhältnis zwischen Ester- und Amidstrukturen nicht bestimmt werden.

Tabelle 4-3: Umsätze für die Reaktionen mit verschiedenen Säuren

Versuchsnummer	Säure	Modifikat	Umsatz [%]
AC-59-1	Salzsäure	AEPD	74
AC-60-1	Salzsäure	o-AP	30
AC-59-2	Essigsäure	AEPD	78
AC-60-2	Essigsäure	o-AP	14
AC-65	Chloressigsäure	AEPD	71
AC-66	Chloressigsäure	o-AP	44
AC-67	Trichloressigsäure	AEPD	93
AC-68	Trichloressigsäure	o-AP	33
AC-92	Benzoessäure	AEPD	17
AC-61	Stearinsäure	AEPD	11
AC-93	p-Toluolsulfonsäure	AEPD	17

4.1.2.2 Reaktionen mit gesättigten Monocarbonsäuren

Die Modifikate wurden mit Benzoesäure, Essigsäure, Chloressigsäure und Trichloressigsäure umgesetzt, um das Verhalten der Oxazolinringe bei zunehmender Acidität zu vergleichen. Im Gegensatz zu den Produkten der Reaktionen mit anorganischen Säuren wiesen die Produkte dieser Reaktionen eine bessere Löslichkeit auf. Bei der Auswertung der FTIR-Spektren kann festgestellt werden, dass die Produkte dieser Umsetzungen auch eine andere Zusammensetzung als die Produkte der Reaktion mit wässrigen Säuren aufweisen. In diesem Fall ist das Signal bei 1530 cm^{-1} (N-H von Aminen) abwesend, was auf eine Umwandlung zu Esteramidstrukturen hindeutet (Abb. 4-9). Eine mechanistische Betrachtung der Reaktionen stimmt dieser Hypothese zu, denn das Esteramid ist das thermodynamisch stabilste Produkt (Abb. 4-10) [6].

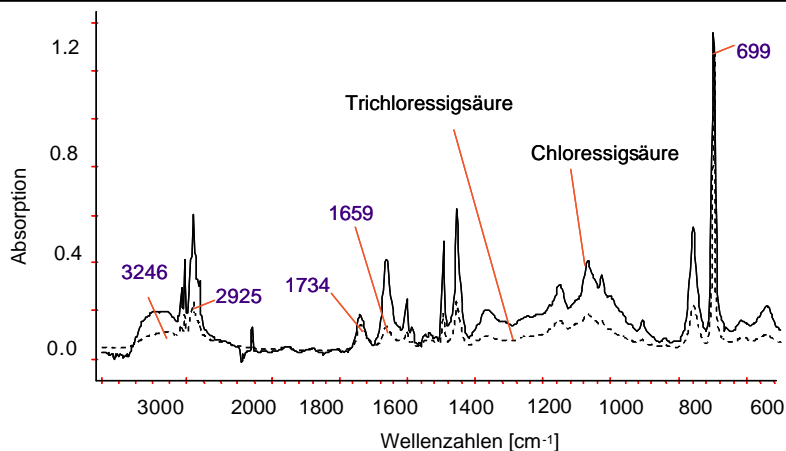


Abb. 4-9: FTIR-Spektrum der Reaktion vom AEPD-Modifikat mit Chloressig- und Trichloressigsäure normiert auf die C-Cl Bande (699 cm^{-1})

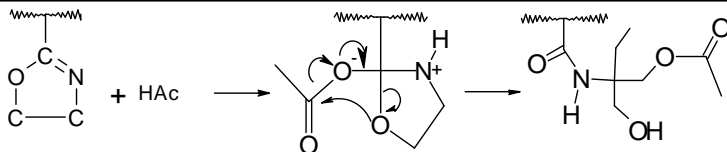


Abb. 4-10: Mechanismus der Reaktion mit Essigsäure

Durch den Vergleich der Oxazolinbande und der neuen Carbonylbande konnte ein komparativer Umsatz berechnet und mit den Werten der Elementaranalyse verglichen werden. Dabei wurde festgestellt, dass mit steigender Acidität ein höherer Anteil an Oxazolinringen geöffnet wurde. Außerdem gibt es eine deutliche Übereinstimmung mit der Aussage, je größer der Substitutionsgrad des Oxazolinringes, desto stabiler ist der Ring (Abb. 4-11).

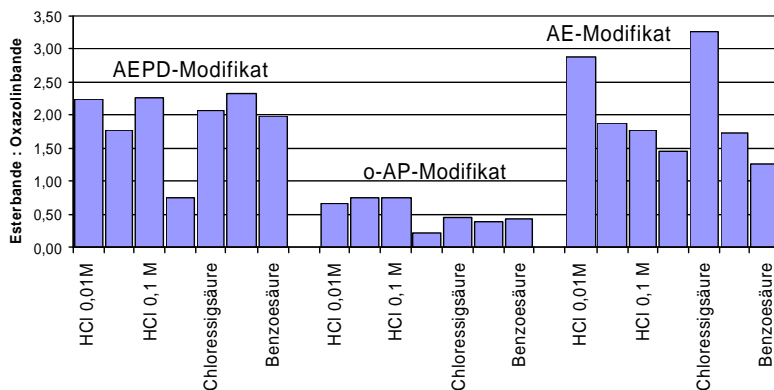


Abb. 4-11: Vergleich der komparativen Umsätze für verschiedene Modifikate

4.1.2.3 Umsetzungen mit einem kommerziellen Oxazolinocopolymer

Das Verhalten der Oxazolinmodifikate wurde mit dem kommerziell erhältlichen Poly(styrol- -2-vinyl-2-oxazolin) „Epocros“ (1 mol% Oxazolingehalt) verglichen. Es ist allerdings bemerkbar, dass der Gehalt an Oxazolineinheiten deutlich kleiner ist als in den durch Polymermodifizierung erhaltenen Produkten. Außerdem sollte die Reaktivität von unsubstituierten Oxazolinen wesentlich höher sein als die der aus AEPD und o-Aminophenol erzeugten Oxazoline. Aus diesem Grund ist dieses Produkt nur mit den AE Modifikaten vergleichbar. Es wurde eine Übereinstimmung der FTIR-Spektren der Produkte aus dem kommerziellen Copolymer und den AE-Modifikaten bei der Reaktion mit Essig-, Chloressig- und Trichloressigsäure gefunden.

4.1.2.4 Reaktionen mit Essigsäurechlorid

Im niedermolekularen Bereich reagieren Oxazoline leicht mit Säurechloriden unter Bildung von N-Chlorethylidiacylamid (Abb. 4-12) [5]. Das Chloratom kann für weitere Umsetzungen bzw. als

Startpunkt einer Pfropfpolymerisation genutzt werden. Außerdem können bei Reaktionen mit Acrylsäurechlorid Doppelbindungen in die Hauptkette eingeführt werden.

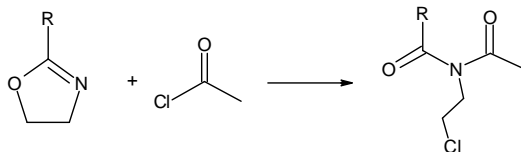


Abb. 4-12: Reaktion von 2-Oxazolinen mit Essigsäurechlorid

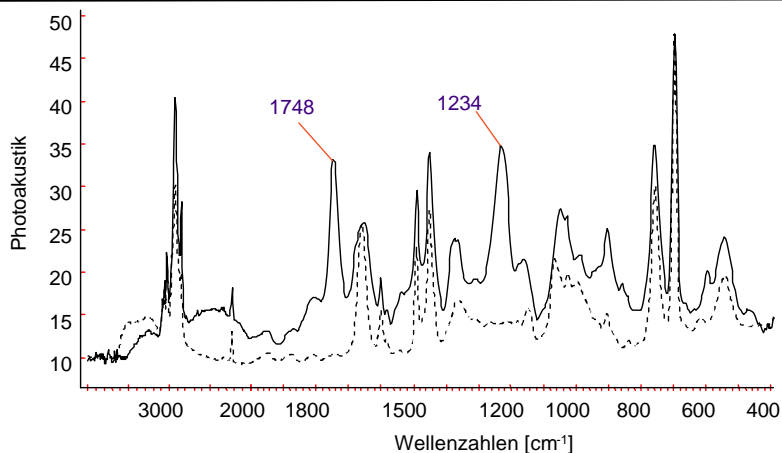


Abb. 4-13: FTIR-Spektrum der Reaktion von AEPD-Modifikat mit Essigsäurechlorid

Die AEPD-, AMP- und AE-Modifikate wurden mit Essigsäurechlorid umgesetzt. Die FTIR-Spektren der Produkte mit den AEPD- und AMP-Modifikaten zeigen neue Esterbanden bei 1750 cm^{-1} (Abb. 4-13). Diese Signale gehören nicht zu Diacylamiden, denn die Carbonylbande dieser Verbindungen erscheint bei 1700 cm^{-1} . Eine Verschiebung der Oxazolinbande von 1650 cm^{-1} nach 1640 cm^{-1} deutet auf die Bildung von stabilen Oxazoliniumionen hin. Außerdem konnte keine Vergrößerung des Signals bei 700 cm^{-1} beobachtet werden, welche beim Vorhandensein von Chloratomen im Produkt auftreten sollte. Alle diese Hinweise zeigen, dass die substituierten Modifikate nicht in Diacylamide umgewandelt wurden. Stattdessen bildeten sich Oxazoliniumsalze. In einigen Fällen wird beim Trocknungsverfahren wahrscheinlich Wasser aus der Luft aufgenommen, was zu einer Weiterreaktion zu den entsprechenden Estern führt. Die AE-Modifikate zeigen dagegen ein anderes Verhalten. Hier konnte sowohl eine

Vergrößerung des Signals bei 700 cm^{-1} (aromatische Schwingung + C-Cl) festgestellt werden als auch die erwartete Diacylamidcarbonylbande bei 1700 cm^{-1} beobachtet werden, die auch bei niedermolekularen, unsubstituierten Oxazolinen gefunden wird. Allerdings war wegen der niedrigen Oxazolingehalte eine genauere Umsatzbestimmung nicht möglich.

4.1.2.5 Reaktionen mit Lewis Säuren

Reaktionen von 2-Oxazolinen mit Lewis Säuren wie z. B. Bortrifluoridetherat oder Methyltriflat sind aus der Literatur bekannt [5, 6, 131]. Die entstandenen Komplexe bzw. Oxazoliniumsalze wurden als Initiatoren in der kationischen Polymerisation von Oxazolin eingesetzt [261]. Die Bildung von stabilen Oxazoliniumsalzen eröffnet die Möglichkeit, Pfropfpolymere über einen kationischen Mechanismus zu erzeugen (Abb. 4-14).

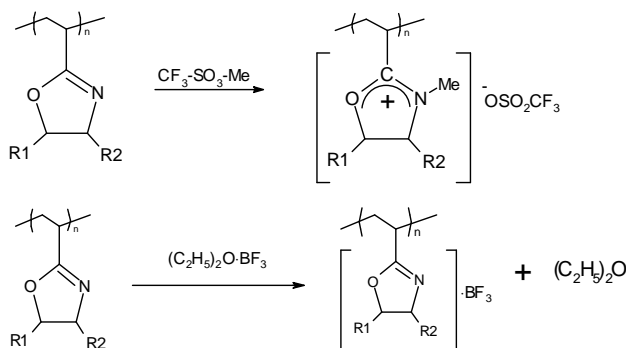


Abb. 4-14: Reaktion mit Lewis-Säuren

Die AEPD-, AMP- und AE-Modifikate wurden mit Methyltriflat, Bortrifluorid und Methyljodid (die sich als Lewisäure verhalten) unter absoluten Bedingungen umgesetzt. Die Reaktionsprodukte mit Methyljodid zeigten im FTIR-Spektrum kleine Banden bei 1640 cm^{-1} , die den Oxazoliniumsalzen zugeordnet werden können. Auch zeigen sich kleine Carbonylbanden bei 1740 cm^{-1} , die auf eine Esterstruktur hindeuten. Die einzige Erklärung für dieses Verhalten ist die Bildung von Oxazoliniumsalzen, die bei der Trocknung mit Wasser reagiert haben. Dieses Verhalten wurde bei den Ansätzen mit Methyltriflat und Bortrifluorid nicht gefunden. Die Spektren der jeweiligen Produkte zeigen außer den BF_3 - bzw. Triflatbanden eine Verschiebung der Oxazolinbande, die bei der Umwandlung in die Oxazoliniumsalze erwartet wird (Abb. 4-15 und 4-16).

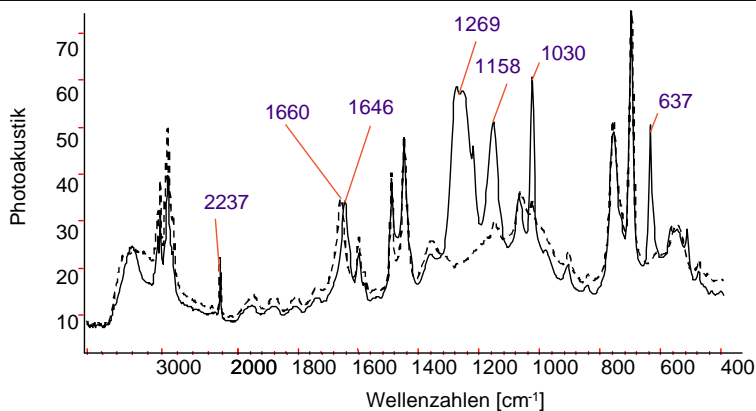


Abb. 4-15: FTIR-Spektrum der Reaktion von AEPD-Modifikat mit Methyltriflat

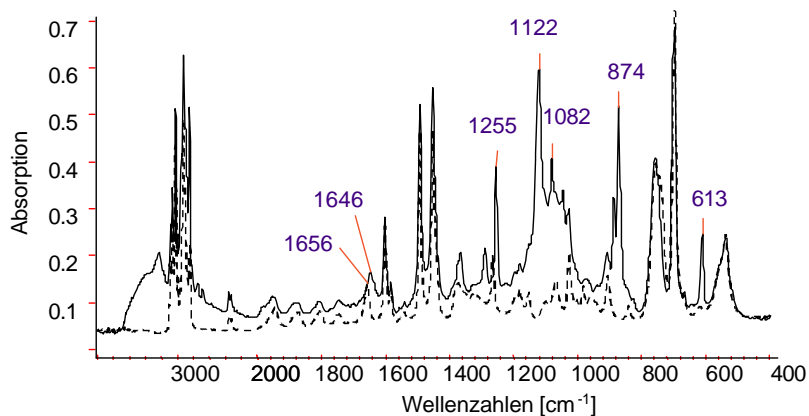


Abb. 4-16: FTIR-Spektrum der Reaktion von AE-Modifikat mit Bortrifluorid

Mit Hilfe der Elementaranalyse können über die Schwefelwerte die Umsätze für die Anlagerung von Methyltriflat bestimmt werden. Für die Ansätze mit Methyljodid und Bortrifluorid erfolgte diese Berechnung nur aus der Differenz zwischen der Summe aller Elemente und 100 %. Diese Berechnung enthält jedoch große Fehler, denn die Elementaranalyse kann bis zu 2 % Standardabweichung aufweisen (Tabelle 4-4).

Tabelle 4-4: Umsätze für die Reaktionen mit verschiedenen Lewis Säuren

Lewis-Säure	Umsatz [%]
MeI	37
BF ₃	43
MeOTfI	51

4.1.2.6 Reaktionen mit Acryl- und Methacrylsäure zur Erzeugung von Makromonomeren

Die Kupplung von Säuren mit Doppelbindungen an die Polymerkette ermöglicht die Erzeugung von Makromonomeren, die durch eine anschließende radikalische Polymerisation zu Kammpolymeren umgesetzt werden können [218]. Deshalb wurden diese Reaktionen mit AEPD-Modifikaten und Acryl- bzw. Methacrylsäure untersucht.

- Reaktionen ohne Katalysatoren

In den FTIR-Spektren der Reaktionsprodukte ohne Katalysator sind Carbonylbanden vorhanden, die auf eine partielle Veresterung hinweisen. Allerdings werden wegen der geringeren Acidität der beiden organischen Säuren niedrigere Umsätze erhalten und somit konnte keine Doppelbindung an der Polymerkette nachgewiesen werden (Abb. 4-17).

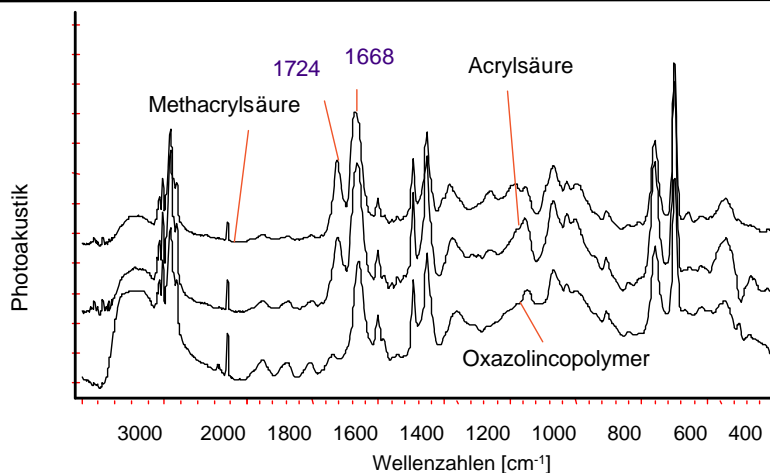


Abb. 4-17: FTIR-Spektrum der Reaktionen vom AEPD-Modifikat mit Acryl- und Methacrylsäure ohne Katalysator

- Reaktionen mit Veresterungskatalysatoren

Um die Reaktionen zu beschleunigen, wurden Veresterungskatalysatoren eingesetzt. Zuerst wurde Schwefelsäure in einem Verhältnis 1:0,1 bezüglich des Oxazolingehaltes benutzt. Die Produkte dieser Reaktionen sind vernetzt, da ein großer Anteil an Polyacryl- bzw. Polymethacrylsäure, initiiert durch die Schwefelsäure, kationisch polymerisiert (Abb. 4-18).

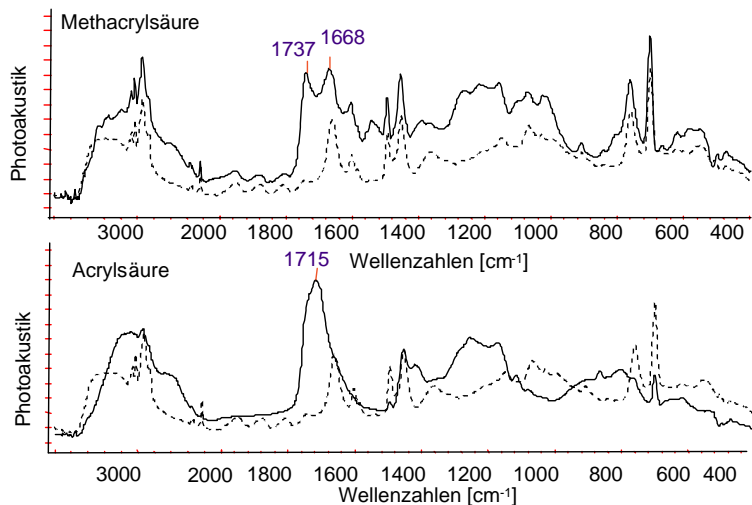


Abb. 4-18: FTIR-Spektrum der Reaktionen vom AEPD-Modifikat mit Acryl- und Methacrylsäure mit Schwefelsäure als Katalysator

Um eine Polymerisation zu vermeiden, wurde mit schwächeren Katalysatoren (p-Toluolsulfonsäure bzw. einem Ionenaustauscher) gearbeitet. Mit dem Ionenaustauscher konnte der Umsatz wesentlich verbessert werden. Es konnte auch mit der ^1H -NMR-Spektroskopie das Vorhandensein von Doppelbindungen, die an das Polymer gebunden sind, nachgewiesen werden. Bei den Ansätzen mit Modifikaten mit kleineren Oxazolingehalten und kleineren Mengen an Schwefelsäure (1:0,01) konnten lösliche Produkte erzeugt werden, in denen Polyacrylsäurereste nachgewiesen wurden (Abb. 4-19). Diese Produkte sind sehr polar und können aufgrund ihrer Unlöslichkeit in Aceton abgetrennt werden. Im FTIR-Spektrum konnte ein zunehmender Anteil von Polyacrylsäure nachgewiesen werden. Wegen der hohen Polarität des Produkts und der starken Wasserabsorption konnten weder GPC-Molmassenbestimmungen noch ^1H -NMR-Analysen durchgeführt werden.

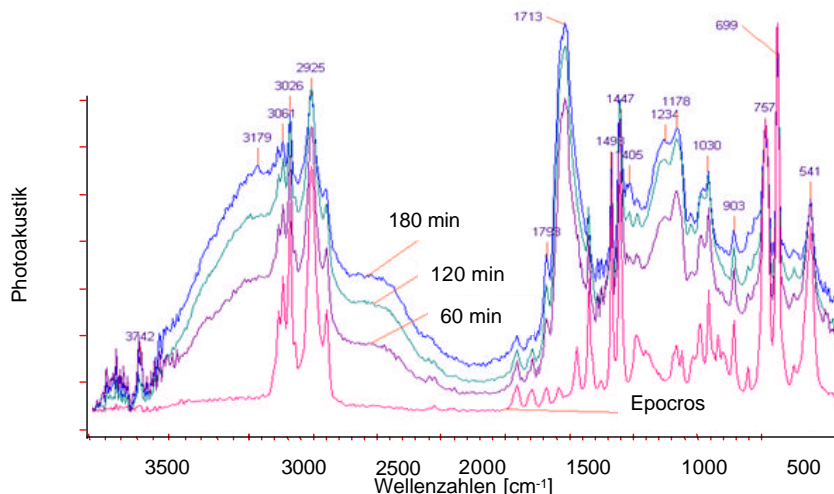


Abb. 4-19: FTIR-Spektren der Reaktion von einem kommerziellen Oxazolinocopolymer mit Acrylsäure mit Schwefelsäure als Katalysator

4.1.2.7 Fazit

Es wurde das Verhalten von polymergebundenen substituierten Oxazolinfunctionalitäten in Gegenwart unterschiedlicher niedermolekularer Verbindungen untersucht. Die komplexe Zusammensetzung der verschiedenen Produkte lässt sich mit den folgenden Aussagen zusammenfassen (Abb. 4-20):

- Die Reaktionen bilden in den meisten Fällen eine Mischung aus β -Hydroxyesteramiden und β -Amincarbonsäureestern.
- In wässrigen Systemen und mit anorganischen Säuren verschiebt sich das Gleichgewicht zur Bildung von β -Amincarbonsäureestern. Dieses Verhalten lässt sich durch einen Angriff des Wassers auf das Kohlenstoffatom in 2-Position erklären.
- Mit anorganischen Brönsted-Säuren ist die Erzeugung von β -Hydroxyesteramiden begünstigt, wobei es zu einer nachfolgenden Veresterung der β -Hydroxygruppe kommt. Das im Reaktionsgemisch vorhandene Wasser läßt einen Anteil zu β -Amincarbonsäureesterstrukturen weiterreagieren.

- Mit Lewis-Säuren bilden sich aus substituierten Oxazoliniumstrukturen stabile Oxazoliniumsalze, die abhängig von der Stabilität des Anions zu einer Wasserabsorption führen, wobei es zur Bildung von β -Aminocarbonsäureesterstrukturen kommt. Mit stabilen Gegenionen, d. h. Methyltriflat und Bortrifluorid, konnten stabile Oxazoliniumsalze erzeugt werden, die als Makroinitiatoren für die kationische Polymerisation von Oxazolin eingesetzt werden können.
- Mit dem Einsatz von Veresterungskatalysatoren konnten Acryl- und Methacrylsäure an die Hauptkette gekuppelt werden. Dieselbe Reaktion in Anwesenheit von Schwefelsäure führte zu gefropften Copolymeren.
- Die Effektivität der Ringöffnung hängt von der Acidität der verwendeten Verbindungen und vom Substitutionsgrad der eingesetzten Oxazolinstrukturen ab.

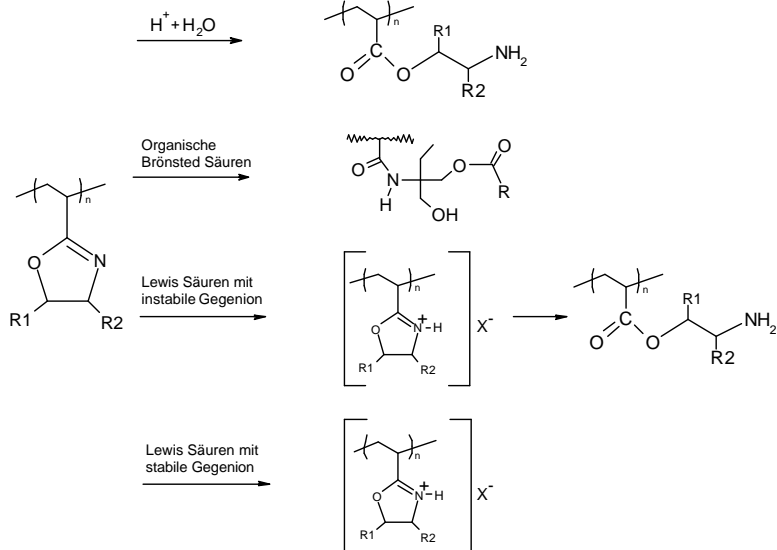


Abb. 4-20: Zusammenfassung der Reaktionen der Oxazolinmodifikate mit elektrophilen Verbindungen

4.2 Pfropfung von 2-Oxazolinen auf Oxazoliniumsalz-basierten Makroinitiatoren

Oniumsalze können die kationische Ringöffnungspolymerisation von heterocyclischen Verbindungen wie z. B. Oxazolinen oder THF initiieren [131]. Obwohl Oxazoliniumsalze schon vor 30 Jahren als Initiatoren für die kationische Ringöffnungspolymerisation von Oxazolinen verwendet wurden, konnte die Initiierung einer Oxazolinpolymerisation eines am Polymer gebundenen Oxazoliniumsalzes in der Literatur nicht gefunden werden. Die einzige bisher bekannte Methode zur Pfropfcopolymerisation von 2-Oxazolinen benutzt das Iodidderivat eines Vinylbenzylchlorid-Copolymers [175-179] (Abb. 4-21).

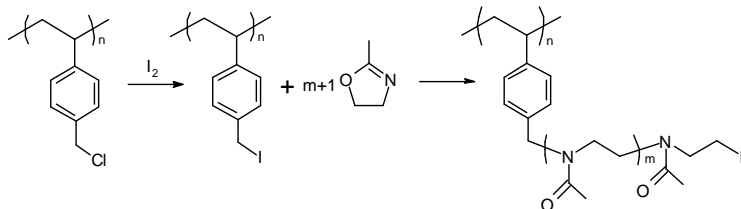


Abb. 4-21: Pfropfung von 2-Oxazolinen auf einem Vinylbenzylchloridcopolymer

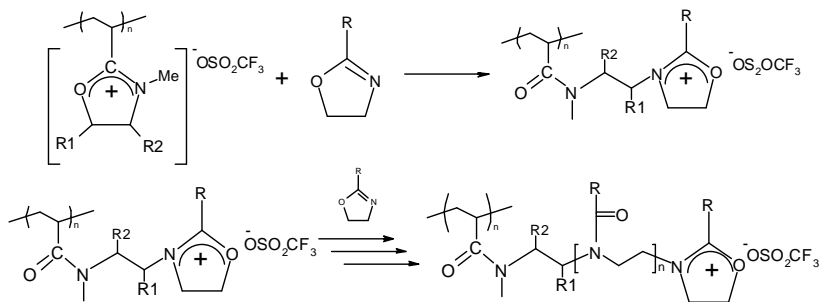


Abb. 4-22: Pfropfpolymerisation von 2-Oxazolinen an einem Oxazoliniumsalzmakroinitiator

Diese Methode hat die Nachteile, dass zum einen die Copolymerisation von Vinylbenzylchlorid erforderlich ist und zum anderen, dass die Pfropfungsgeschwindigkeit, die über ein kovalentes Intermediat verläuft, gering ist. Oniumsalze wurden ausschließlich dazu verwendet, den Initiierungsmechanismus der Ringöffnungspolymerisation zu untersuchen. Aus diesem Grund wurden Oxazoliniumsalz enthaltende Copolymere, d. h. mit Methyltriflat umgesetzte Oxazolin-

modifizierte (AE und AEPD), mit 2-Methyl-2-oxazolin unter trockenen Bedingungen zur Reaktion gebracht (Abb. 4-22). Die Reaktionstemperatur betrug 70 °C. Es wurden Proben nach verschiedenen Reaktionszeiten entnommen. Die erhaltenen Produkte wurden mit dem normalen Auflösungs-/Ausfällungsverfahren (Chloroform/Cyclohexan) gereinigt.

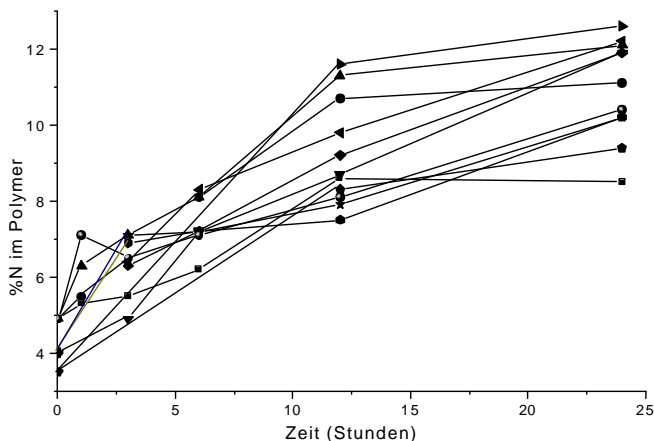


Abb. 4-23: Zunahme des Stickstoffgehaltes für verschiedene Umsetzungen mit 2-Methyl-2-oxazolin

Mit fortschreitender Reaktionszeit zeigen die Produkte einen zunehmenden Stickstoffgehalt in der Elementaranalyse (Abb. 4-23). Weiterhin sind im FTIR-Spektrum mit der Zeit wachsende Esteramidbanden bei 1650 cm^{-1} zu sehen (Abb. 4-24). Die Ergebnisse der ^1H -NMR-Analyse zeigen die zunehmende Entstehung von Methylensignalen bei 2,2 und 3,6 ppm (Abb. 4-25). Alle diese Ergebnisse deuten auf die Anlagerung von Oxazolinmonomeren hin. Ein wichtiger Aspekt, der die Bildung von Pfropfcopolymeren anzeigt, ist die starke Änderung in der Löslichkeit der Produkte verglichen mit der von den Edukten. Ab einem bestimmten Reaktionsfortschritt weisen die Produkte eine hohe Löslichkeit in Methanol- und Methanol/Wasser-Mischungen auf. Nachdem die Produkte in Methanol gelöst wurden, ist trotz des Anteils an SAN bei hohem Umsatz ein Ausfällen der Produkte in Wasser oder wässriger Aluminiumsulfatlösung nicht mehr möglich. Dieses Verhalten spricht für die Bildung von Micellen, was bei ungepfropften Copolymeren nicht möglich ist (Abb. 4-26).

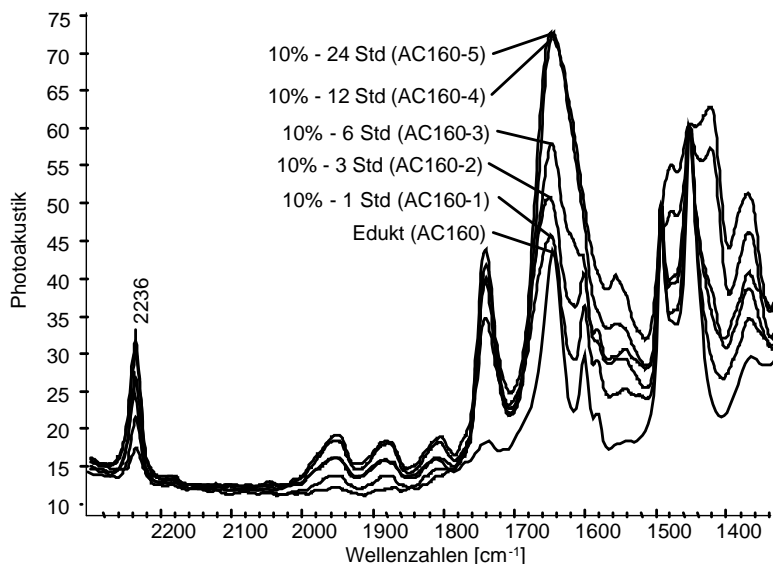


Abb. 4-24: FTIR-Spektren der Produkte nach Reaktion mit 2-Methyl-2-oxazolin (für Versuchsergebnisse siehe Anhang 1)

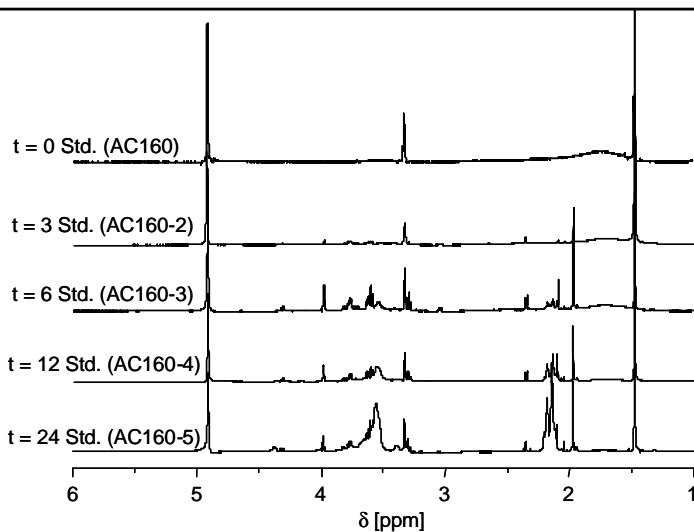


Abb. 4-25: ¹H-NMR-Spektren der Produkte der Reaktion mit 2-Methyl-2-oxazolin (Für Versuchsergebnisse siehe Anhang 1)

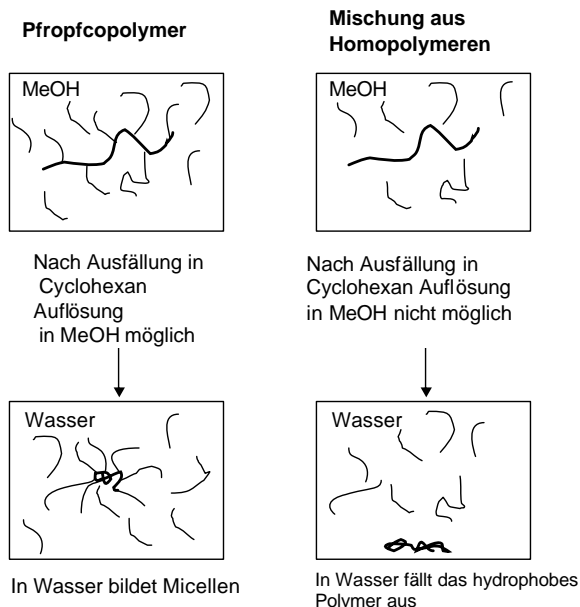


Abb. 4-26: Schema zum Lösungsverhalten des Pfropfcopolymers

Wenn in SAN eingekapseltes Methyltriflat der echte Initiator der Polymerisation wäre, würde nur eine Mischung von Homopolymeren entstehen, die zu gleichen Ergebnissen in der Elementaranalyse, im FTIR und $^1\text{H-NMR}$ führen würden. Zur Untersuchung wurde mit Hilfe des Unterschieds in der Löslichkeit der Copolymere und einem Blindversuch ein einfacher Test durchgeführt, um zu prüfen, ob die entstandenen Polyoxazolinketten kovalent an die SAN-Ketten gebunden sind. Eine Lösung von SAN und Methyltriflat mit 2-Methyl-2-oxazolin wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen und Verhältnissen (basierend auf den Daten der Elementaranalyse) wie bei der Pfropfcopolymerisation umgesetzt. Zwei Merkmale weisen darauf hin, dass es sich in dem Fall des an das Polymer gebundenen Oxazoliniumsalzes um eine wirkliche Pfropfung handelt. Zum einem ist nach dem Ausfällen der Produkte in Cyclohexan eine vollständige Wiederauflösung in Methanol möglich, was beim Blindversuch nicht stattgefunden hat (der unlösliche Anteil wurde mit FTIR als SAN identifiziert). Zum anderen sind die Umsätze bei dem Blindversuch höher als bei der Pfropfung. Dieses Verhalten stimmt mit der Vermutung überein, dass manche Oxazoliniumgruppen an der Copolymerkette sterisch gehindert sind und die Pfropfung nicht initiieren können.

Um in THF lösliche Proben zu erzeugen, welche eine GPC-Analyse ermöglichen, wurde der Makroinitiator mit 2-Phenyl-2-oxazolin gepfropft. In der GPC-Analyse wurde eine Zunahme in der Molmasse der Proben festgestellt, allerdings sind die absoluten Molmassen wegen der Kalibrierung des Geräts mit linearen Polystyrolstandards nicht bestimmbar (Abb. 4-27). Mit Hilfe von Lichtstreuung wurde ein Gyrationsradius von 14 nm für eines der Pfropfcopolymere bestimmt. Laut Literatur ist der Gyrationsradius eines linearen Polystyrols von 80.000 g/mol 10 nm bei vergleichbaren Bedingungen [262]. Das würde bedeuten, dass das Pfropfcopolymer eine deutlich höhere Molmasse besitzt. Für das untersuchte Copolymer wurde eine Molmasse von 300.000 g/mol aus den Daten der Elementaranalyse berechnet.

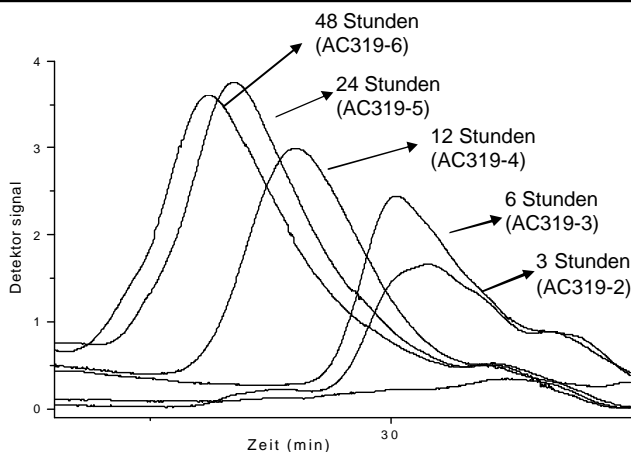


Abb. 4-27: GPC Elutionskurven für die 2-Phenyl-2-oxazolin-Pfropfcopolymere (für Versuchsergebnisse siehe Anhang 1)

4.2.1 Einfluss der Lösungsmittel

Sowohl bei der kationischen Polymerisation als auch bei einer Pfropfpolymerisation spielt das Lösungsmittel eine äußerst wichtige Rolle [131]. Am Anfang der Reaktion ist eine gute Auflösung des Makroinitiators erforderlich, um die Initiierung bei allen Aktivpunkten (Oxazoliniumsalze) zu sichern. Diese Bedingung kann in bestimmten Fällen nur schwer erfüllt werden, vor allem, wenn die Polarität des Makroinitiators und des Monomers sehr unterschiedlich ist. Obwohl der Makroinitiator ionische Gruppen trägt, hat er normalerweise wegen des höheren Anteils an unpolaren Gruppen eine relativ geringe Polarität. Für das System von mit Methyltriflat aktiviertem SAN, gepfropft mit 2-Methyl-2-oxazolin, wurde der Einfluss des Lösungsmittels auf

die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. Dafür wurden Dichlorethan, Acetonitril und Mischungen aus beiden Lösungsmitteln eingesetzt.

Es wurde festgestellt, dass Acetonitril ein sehr gutes Lösungsmittel für den Makroinitiator ist, nicht aber für die Pfpfropfcopolymerisation, bei der die erhaltenen Umsätze deutlich niedriger waren im Vergleich zu der Umsetzung in Dichlorethan. Dichlorethan, das ein gutes Lösungsmittel während der Pfpfropfcopolymerisation ist, kann wiederum die Makroinitiatoren schlecht auflösen. Als optimale Methode für die Pfpfropfcopolymerisation hat sich die Auflösung des Makroinitiators in Acetonitril und die anschließende Zugabe des gleichen Anteils an Dichlorethan erwiesen. Mit dieser Mischung wurden die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht (Abb. 4-28).

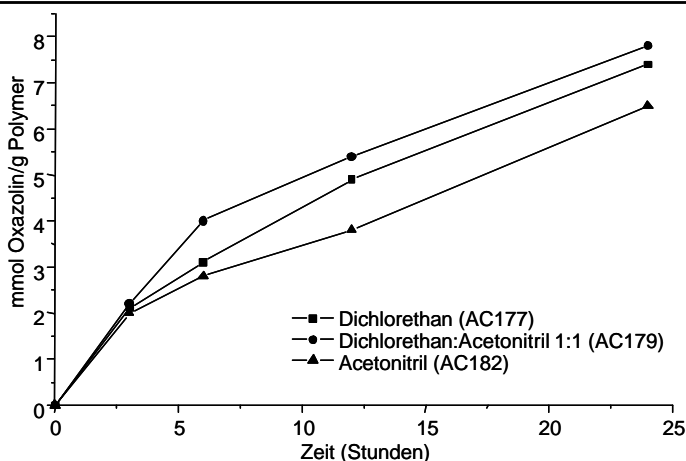


Abb. 4-28: Einfluss des Lösungsmittels auf die Pfpfropfcopolymerisation

4.2.2 Einfluss der Anzahl von Oxazolingruppen auf der Hauptkette

Der obere Grenzfall bzw. die maximal mögliche Anzahl von Pfpfropfästen pro Hauptkette wurde untersucht. Die Anzahl an aktivierten Oxazolingruppen in der Hauptkette bestimmt die Anzahl der Pfpfropfäste. Verschiedene Parameter beeinflussen die Pfpfropfcopolymerisation bei höherer Pfpfropfanzahl, wie z. B. die extrem hohe Polarität des Makroinitiators und die sterische Hinderung bei der Initiierung. Um unterschiedliche Konzentrationen an Aktivpunkten in die Hauptkette einzuführen, wurde oxazolinmodifiziertes SAN mit variierten Verhältnissen an Methyltriflat (die 0,25- bis 6-fache Menge des Oxazolingehalts) umgesetzt (Tabelle 4-5).

In Vorversuchen wurde festgestellt, dass bei der Methylierung der Oxazolingruppen mit Methyltriflat der Umsatz nach 15 Minuten Reaktionszeit ca. 50 % beträgt (Tabelle 44). Die Reaktionszeit bei der Aktivierung wurde kurz gehalten, um einen Polymerabbau aufgrund der starken freien Lewis-Säure zu vermeiden. Bei der Umsetzung mit der 0,25-, 0,5- und 0,75-fachen Menge an Methyltriflat bezogen auf den Oxazolingehalt konnte mit Hilfe der Bestimmung des Schwefelgehalts keine Aktivierung festgestellt werden. Bei gleicher bzw. doppelter und dreifache Menge Methyltriflat wurden 15 % bzw. 32 % und 50 % der Oxazolingruppen aktiviert. Bei 4- und 6-fachen Überschuss fiel das Polymer wegen der äußerst hohen Polarität aus und konnte nicht mehr in Lösung gebracht werden.

Tabelle 4-5: Eduktverhältnisse zwischen SAN und Methyltriflat

Methyltriflat (x-Oxazolinanteil)	Umsatz (%)
0,25	n. b.
0,25	n. b.
0,75	n. b.
1	15
2	32
3	50
4	ausgefallen
6	ausgefallen

n. b. = nicht bestimmbar mit Elementaranalyse

Eine Aktivierung von 50 % der Oxazolingruppen in einen 19 mol % Oxazolin enthaltenden SAN entspricht ca. 10 mol % an Aktivplätzen in der Hauptkette. Die Ausgangsmolmasse des verwendeten kommerziellen SAN liegt bei 100.000 g/mol (Mw). Nach der Polymermodifizierung in der Schmelze beträgt die Molmasse 80.000 g/mol [254]. Das würde bedeuten, dass eine Hauptkette mit 940 Monomereinheiten 94 Pfropfäste enthält. Dieser Wert ist die maximal mögliche Anzahl an Pfropfästen. Eine kleinere Anzahl von Pfropfästen kann mit einer Verringerung der Menge des Aktivierungsmittels oder mit einer Senkung des Oxazolingehalts in der Hauptkette erreicht werden. Hierbei sind allerdings viele mögliche Fehlerquellen zu beachten: Erstens wurde der Molmassenabbau bei der Aktivierung und auch bei der Pfropfung nicht betrachtet. Zweitens kann in einigen Fällen der Umsatz bei der Reaktion von SAN mit dem Aminoalkohol bis zu 60 % erreichen. Drittens können aufgrund von sterischen Hinderungen nicht alle aktivierten Plätze initiiert werden. Zudem wird eine Initiierung vermutlich durch die Reaktion der Oxazoliniumsalze mit Luftfeuchtigkeit behindert.

4.2.3 Einfluss von Substituenten an der 4. Stelle des Oxazolinringes auf die Initiierbarkeit der Makroinitiatoren

Es ist aus der Literatur bekannt, dass substituierte Oxazoline schwer zu polymerisieren sind [263]. Ein Grund dafür ist die sterische Hinderung, welche den nukleophilen Angriff von anderen Monomeren verhindert. Im Gegensatz dazu ist die Bildung von substituierten Oxazolinen in der Schmelze wegen des hohen Siedepunkts von substituierten Aminoalkoholen begünstigt. Aus diesem Grund wurden dieselben oxazolinhaltigen Copolymere, die in den Vorversuchen hergestellt wurden, zu Makroinitiatoren umgesetzt, um die Fähigkeit zu testen, die Oxazolin-pfropfpolymerisation zu initiieren (Abb. 4-6).

Die unterschiedliche Reaktivität der 2-Aminoalkohole, welche zu Differenzen beim Umsatz geführt hat, erschwert den Vergleich zwischen den verschiedenen Oxazolinen. Obwohl die Reaktionszeit für die reaktivsten Aminoalkohole (AEPD und o-AP) verkürzt wurde, wurden dennoch höhere Umsätze für diese Systeme erhalten (Tabelle 4-6).

Tabelle 4-6: Gehalt an Oxazoliniumsalz der eingesetzten Makroinitiatoren

Aminoalkohol	Oxazoliniumsalz-Gehalt (mmol/g)
AEPD	0,50
AMP	0,19
AE	0,06
o-AP	nicht bestimmbar

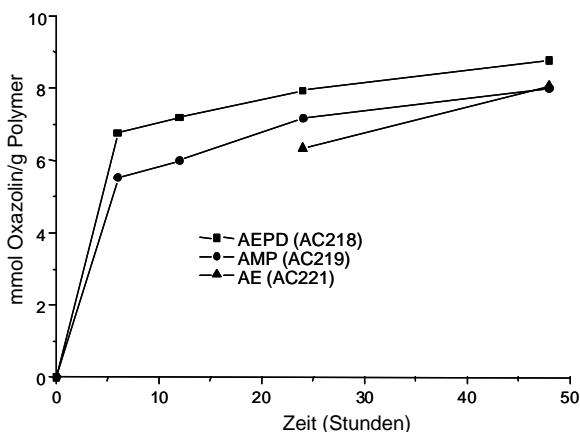


Abb. 4-29: Zusammensetzung der verschiedenen Copolymere bei der Pfropfung von 2-Ethyl-2-Oxazolin mit verschiedenen Makroinitiatoren

Für die meisten substituierten 2-Oxazoline wurde die Initiierung erfolgreich durchgeführt, außer für das o-AP-Derivat, bei dem keine Pfropfung festgestellt wurde. In diesem Fall hat infolge der hohen Stabilität des Ringes keine Initiierung stattgefunden. In der Abbildung 4-29 ist der Umsatz der Pfropfcopolymerisation von 2-Ethyl-2-oxazolin für verschiedene Makroinitiatoren dargestellt. Es ist anzumerken, dass in allen Fällen die Pfropfung nach 48 Stunden noch nicht beendet war. Die Makroinitiatoren mit einem höheren Anteil an Oxazolingruppen liefern zunächst höhere Umsätze, aber nach 6 Stunden verläuft die Pfropfung mit derselben Geschwindigkeit wie für alle Proben. Teilt man jedoch den Umsatz an Oxazolinmolekülen durch die Anzahl der Aktivplätze, dann bekommt man die Anzahl von Molekülen, die an einen Aktivpunkt nach einer bestimmten Zeit angelagert sind. So wurde festgestellt, dass die unsubstituierten Ringe und die Ringe mit kleineren Substituenten schneller initiiert werden. In Abbildung 4-30 sind die berechneten Monomereinheiten pro Seitenkette für die verschiedenen Proben dargestellt. Für die AE-Derivate nimmt die Länge der Pfropfäste unrealistische Werte an. Dieser Fehler liegt an der geringen Empfindlichkeit der Elementaranalyse, da die Bestimmung über die Ermittlung des Schwefelgehalt erfolgte und diese Makroinitiatoren zu wenige Triflat-Gruppen enthielten.

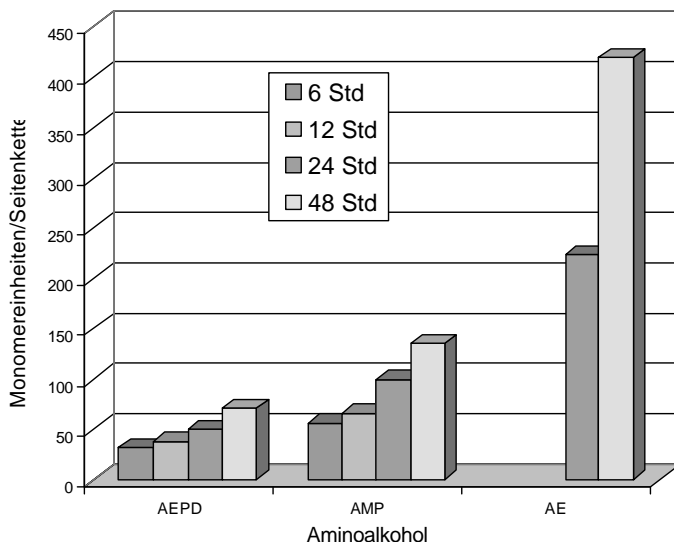


Abb. 4-30: Berechnete Pfropflängen für die verschiedenen Makroinitiatoren

4.2.4 Kinetische Untersuchung der Ringöffnungspfpfropfpolymerisation von 2-Oxazolin

Um das Umsatz-Zeit-Verhalten der Reaktion und somit eine Bruttogeschwindigkeit zu bestimmen, wurde 2-Ethyl-2-oxazolin auf einen SAN basierten Makroinitiator gepfropft, Proben nach verschiedenen Reaktionszeiten entnommen und deren Stickstoffgehalt bestimmt. Um den Effekt der Initiatorkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurden Makroinitiatoren mit verschiedenen Gehalten an Oxazoliniumsalz eingesetzt. Da die Masse an Makroinitiator konstant gehalten wurde (40 g/L), bedeutet eine Änderung im Oxazoliniumsalzgehalt, eine Änderung in der Initiatorkonzentration in dem gesamten Reaktionsvolumen.

Die Abbildung 4-31 zeigt die Zunahme von Oxazolinmonomereinheiten für die Pfpfropfcopolymere bei verschiedenen Monomer- und Initiatorkonzentrationen. Mit Hilfe der Elementaranalyse konnten im Vergleich zu anderen Analysemethoden, wie die FTIR- und ¹H-NMR-Spektroskopie, mit denen ebenfalls eine ausführliche Auswertung durchgeführt wurde, die besten Ergebnisse erhalten werden. Allerdings ist zu beachten, dass die Elementaranalyse eine große Abweichung hat (bei Stickstoff bis zu 1 %) und deswegen die Fehlerquelle, vor allem bei hohen Umsätzen, groß sein kann. Mittels der Stickstoffbestimmung war es möglich, die Anzahl an neuen Oxazolingruppen zu messen und damit den Pfpfropfgrad zu bestimmen (Anhang 1). Außerdem konnte anhand der Schwefelwerte die Anzahl an aktivierten Oxazolingruppen und somit die Anzahl an Seitenketten und die Pfpfropflänge ermittelt werden.

In Abbildung 4-31A sind die Versuche dargestellt, bei denen die Initiatorkonzentration konstant gehalten wurde. Vergleicht man die Verläufe für die unterschiedlichen Monomerkonzentrationen, so ergeben sich für die Reihen mit 2,9 mol/L (25 Vol.%) und 5,9 mol/L (50 Vol.%) die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten. Im Gegensatz dazu liegen die vergleichbaren Umsätze der beiden anderen Reihen mit 1,2 mol/L (10 Vol.%) und 11,8 mol/L (Polymerisation in Masse) deutlich tiefer. Bei der Pfpfropfpolymerisation in Masse resultiert infolge des schlechten Lösungsverhaltens des Makroinitiators in dem Monomer eine geringe Zugänglichkeit der Oxazoliniumsalze. Mit zunehmendem Umsatz verringert sich zum einen die Lösungsmittelmenge und zum anderen erhöht sich die Seitenkettenlänge und damit die Tendenz zur Knäuelbildung, was zu einer sterischen Hinderung führt. Bei der Probe mit 1,2 mol/L (10 Vol.%) liegt eine sehr geringe Konzentration vor, so dass trotz hoher Beweglichkeit der Edukte die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion mit dem aktivierten Oxazolin sehr viel geringer ist.

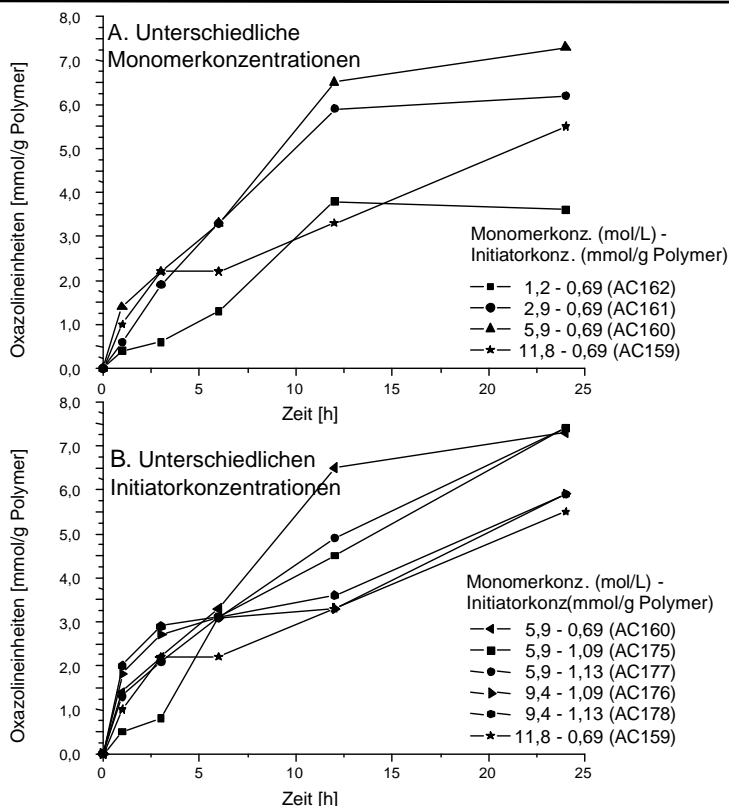


Abb. 4-31: Kinetische Untersuchung der Pfpfropfcopolymerisation von 2-Ethyl-2-oxazolin auf einem SAN basierten Makroinitiator (Lösungsmittel Dichlorethan, T = 70 °C, Reaktionsvolumen 5 mL)

In Abbildung 4-31-B sind Versuche bei höheren Monomerkonzentrationen und mit unterschiedlichen Initiatorgehalten dargestellt. Die Versuchsreihen mit einer Monomerkonzentration von 9,4 mol/L (80 Vol.%) zeigen trotz einer höheren Initiatorkonzentration eine niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu den Reihen mit 5,9 mol/L (50 Vol.%). Bei einer festen Monomerkonzentration von 5,9 mol/L wurden drei unterschiedliche Initiorkonzentrationen untersucht. Eine höhere Geschwindigkeit für die Reihe mit 0,69 mmol Oxazoliniumsalz / g Polymer im Vergleich zu den Reihen mit 1,09 und 1,13 mmol/g wurde nachgewiesen. Dieses Verhalten ist zu erwarten, denn bei einer Probe mit wenigen Aktivplätzen ist die sterische Hinderung niedriger. Bei einer Monomerkonzentration von

9,4 mol/L wurden Reihen mit 1,09 und 1,13 mmol/g Initiator untersucht, aber es wurden keine Unterschiede festgestellt.

Alle Proben zeigen einen annähernd linearen Verlauf, was typisch für eine kationische Polymerisation ist und die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit ermöglicht hat. Allerdings ist wegen der Monomerreste vor allem bei den Proben mit höherer Monomerkonzentration der Regressionskoeffizient (r^2) für manche Reihen unbefriedigend. Um dieses Problem zu beheben, wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen 0 und 6 Stunden bzw. zwischen 0 und 12 Stunden berechnet und verglichen (Tabelle 4-7). Wenn die Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit in einen Zusammenhang mit der Anfangskonzentration des Monomers für die gleiche Initiatorkonzentration (0,69 mmol/g) darstellt werden, erkennt man, dass die Pfropfpolymerisation bei kleinen Monomerkonzentrationen eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration ist. Bei hohen Monomerkonzentrationen treten Einschränkungen bei der Löslichkeit und Viskosität auf, welche die Reaktionsgeschwindigkeit verringern (Abb. 4-32).

Tabelle 4-7: Bruttogeschwindigkeit für die verschiedenen Ansätze

Versuchs- Nummer	Monom. Konz.	Initiator Konz.	Reaktions- geschwindigkeit 0-6 Stunden	R^2	Reaktions- geschwindigkeit 0-12 Stunden	R^2
	Mol/l	mmol/g Pol	mmol/g Pol.*h		mmol/g Pol.*h	
AC162	1,2	0,69	0,21	0,96	0,29	0,96
AC161	2,9	0,69	0,57	0,99	0,51	0,99
AC160	5,9	0,69	0,60	0,85	0,56	0,96
AC175	5,9	1,09	0,47	0,92	0,40	0,95
AC177	5,9	1,13	0,57	0,85	0,45	0,88
AC176	9,4	1,09		<i>Q 56</i>	<i>Q 27*</i>	<i>Q 55</i>
AC178	9,4	1,13	<i>Q 64*</i>	<i>Q 44</i>	<i>Q 28*</i>	<i>Q 47</i>
AC159	11,8	0,69	<i>Q 45*</i>	<i>Q 62</i>	<i>Q 32*</i>	<i>Q 63</i>

* Kurven mit eine schlechte Bestimmtheitsmaß

4.2.5 Pfropfpolymerisation von anderen 2-Oxazolinen

Die Substitution an der 2. Stelle der 2-Oxazolinmonomere bestimmt erheblich die Eigenschaften ihrer Polymere [261]. Während 2-Methyl-2-oxazolin und sein Hydrolysederivat eine hohe Hydrophilie besitzen, zeigt das 2-Phenyl-2-oxazolinpolymerisat eine wesentlich höhere Hydrophobie. Dieser große Unterschied ermöglicht die Synthese von Blockcopolymeren, die als nichtionische Emulgatoren einsetzbar sind.

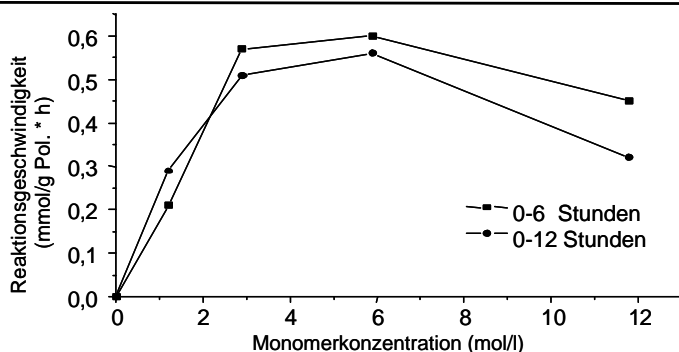


Abb. 4-32: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Monomerkonzentration (Initiatorkonzentration 0,69 mmol/g Polymer)

Um die Polymerisierbarkeit von verschiedenen 2-Oxazolinen zu überprüfen und ihre Eigenschaften mit den 2-Methylderivaten zu vergleichen, wurden 2-Ethyl- und 2-Phenyl-2-oxazolin gepfropft. Der erste Unterschied, der beobachtet wurde, war die niedrigere Reaktivität des 2-Phenylderivats im Vergleich zu den anderen beiden (Tabelle 4-8). Der Grund für die unterschiedlichen Reaktivitäten ist in erster Linie die Elektronendonoreigenschaft der Phenylgruppe, welche die Ringöffnung erschwert. Ein weiterer Grund ist der große Unterschied in der Polarität des Makroinitiators und des 2-Phenyl-2-oxazolins. Der Makroinitiator ist in einer Mischung aus Acetonitril, Dichlorethan und 2-Phenyloxazolin gelöst. Aufgrund der niedrigen Polarität des Monomers bildet der Makroinitiator Knäuel, welche dann schwer zugänglich sind.

Tabelle 4-8: Vergleich von verschiedenen gepfropften Acrylnitrilcopolymeren und von verschiedenen 2-Oxazolinmonomeren
(Reaktionszeit 12 Stunden, Monomerkonz. 5,9 mol/L, Makroinitiator 40g/L)

Versuchsnummer	Comonomere	2-Oxazolin	Oxazolin-gehalt in Copolymer	Oxazolinium-gehalt	Pfropfgrad
			mmol/g	mmol/g	
AC151	Styrol	2-Phenyl	0.32	0.26	50
AC152	Styrol	2-Methyl	0.32	0.26	75
AC153	Styrol	2-Ethyl	0.32	0.26	74
AC154	Styrol/Acrylnitril	2-Methyl	1.35	0.68	131
AC157	Butadien/Acrylnitril	2-Phenyl	2.71	0.95	32
AC158	Butadien/Acrylnitril	2-Methyl	2.71	0.95	55
AC250-3	Methylmethacrylat/Acrylnitril	2-Ethyl	1.38	0.69	115

* Pfropfgrad = (Masse von Seitenketten/Masse der Hauptkette)*100

4.2.6 Pfropfung an anderen Acrylnitrilcopolymeren

Obwohl die Pfropfung von 2-Oxazolinen eine einfache Methode zur kontrollierten Synthese von Kunststoffen mit gezielten Eigenschaften bietet, wurde sie bisher nur an SAN ausprobiert. Die Erweiterung dieser Methode auf andere Copolymere vergrößert die Anwendbarkeit der erzeugten Verbindungen. Deshalb wurde die Pfropfung von den vorher hergestellten Acrylnitrilcopolymeren (MMA/AN, BuMA/AN und NVC/AN) auch an kommerziellen AN-Copolymeren wie Nitrilkautschuk (NBR) und Acrylnitril/Butadien/Styrol Copolymer (ABS) ausprobiert.

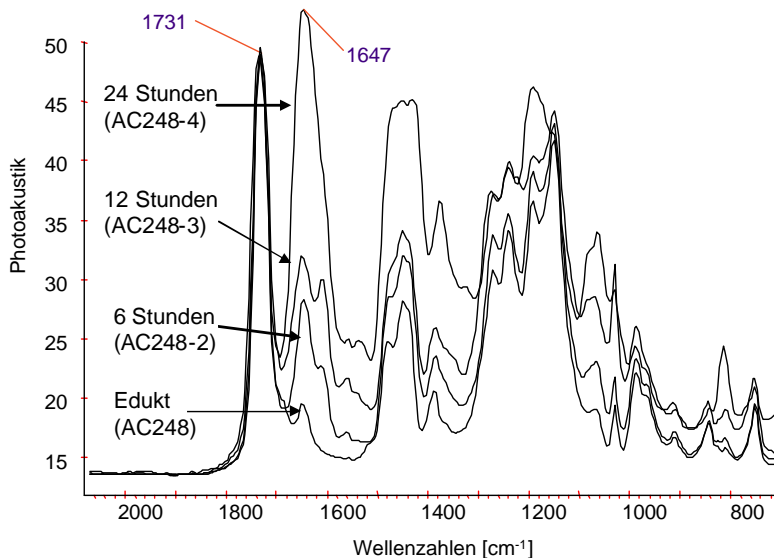


Abb. 4-33: FTIR-Spektren der Produkte der Pfropfung auf einem PMMA/AN Copolymer. Die Spektren sind auf die Carbonylbande bei 1730 cm^{-1} normiert. (Für Versuchsergebnisse siehe Anhang 1)

Die Pfropfung auf MMA/AN, BuMA/AN und auf dem Acrylnitril/Butadien/Styrol Copolymer (ABS) erfolgte unter denselben Bedingungen wie bei SAN, und konnte erfolgreich durchgeführt werden, vor allem bei den MMA/AN-Modifikaten und bei ABS, das eine SAN Matrix hat. Für das BuMA/AN-Modifikat sind im FTIR die charakteristischen Signale vorhanden, die für eine erfolgreiche Pfropfung sprechen, aber die Elementaranalyse zeigt zu hohe Stickstoffwerte (Abb. 4-33). In diesem Fall ist wegen der hohen Klebrigkeit des Polymers bei Raumtemperatur die Entfernung der Restmonomers schwierig und deswegen ist es unmöglich zu bestimmen, in wie

weit die Pfpfropfung stattgefunden hat. Bei dem ABS-Copolymer wurden dieselben Ergebnisse wie bei SAN erhalten, was zu erwarten war, denn in diesem Fall handelt es sich um gepfpfropfte Polybutadienpartikel in einer SAN-Matrix.

Die Pfpfropfung auf das NVC/AN-Copolymer hat zu unerwarteten Ergebnissen geföhrt, da sich nach der Reaktion mit Methyltriflat ein unlösliches, dunkelblaues Produkt bildete. Wahrscheinlich hat hier das Methyltriflat mit dem N-Vinylcarbazol reagiert und aufgrund der zwei aromatischen Ringe bildete sich ein farbiges Triflatsalz (Abb. 4-34) [264, 265].

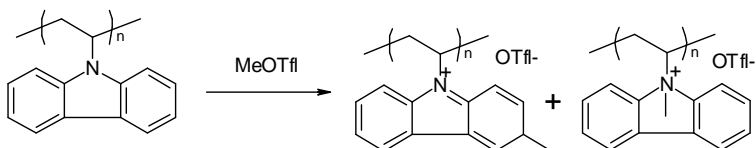


Abb. 4-34: Mögliche Reaktion des N-Vinylcarbazolcopolymers mit Methyltriflat

An dem Nitrilkautschuk (NBR) konnte eine erfolgreiche Pfpfropfung durchgeführt werden, obwohl hier andere Bedingungen gewählt wurden als für das SAN-Copolymer. Der Nitrilkautschuk (Therban) mit Oxazolingruppen wurde aus dem Probenlager des Instituts erhalten. Die Proben wurden zuerst 24 Stunden in Dichlorbenzol aufgelöst und danach wurden sie mit nur der gleichen Menge an Methyltriflat aktiviert, da höhere Mengen die Ausfällung des Copolymers verursachten.

4.2.7 Thermisches Verhalten der Pfpfropfcopolymere

Die thermischen Eigenschaften der Proben, insbesondere die Glasübergangstemperatur, ändern sich stark während der Pfpfropfcopolymerisation. Zum einen liegt dies an der Bildung der Oxazoliniumsalze und zum anderen an der Entstehung der Pfpfropfäste und ihrer unterschiedlicher Natur. Diese Änderungen wurden mit der „Differential Scanning Calorimetry“-Analyse (DSC) untersucht (Abb. 4-35).

Nach der Aktivierung der Proben mit Methyltriflat erhöht sich die Glasübergangstemperatur aller untersuchten Copolymere von 110 °C auf 120-135 °C. Da die Oxazoliniumsalze wie andere organische und anorganische Salze einen hohen Siedepunkt besitzen, kann man dieses Verhalten auf die Makroinitiatoren übertragen und somit die Erhöhung der Glasübergangstemperatur durch

die Bildung von Segmenten mit niedriger Beweglichkeit aufgrund des Oxazoliniumsalzes begründen.

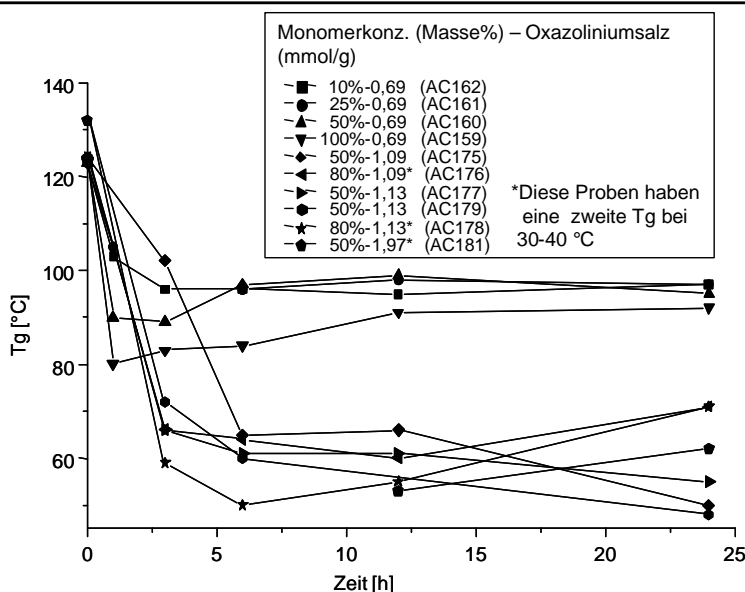


Abb. 4-35: Glasübergangstemperatur von einigen Pfropfcopolymeren und Makroinitiatoren

In den ersten Stunden der Pfropfcopolymerisation nimmt die Umwandlungstemperatur mit fortlaufender Reaktionszeit zunächst ab, da mit zunehmender Anzahl der Endgruppen die Schwingungsfreiheiten und damit die Beweglichkeit steigen und deshalb die Viskosität absinkt. Danach wurde eine deutliche Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Anzahl an Pfropfästen festgestellt.

Bei Proben mit wenigen Pfropfästen (0,69 mmol Oxazoliniumsalz/g Polymer) bleibt die Glasübergangstemperatur bei 90-100 °C im Verlauf der Reaktionszeit. Im Gegensatz dazu sinkt bei den Proben mit höherer Anzahl an Seitenketten (1,09-1,97 mmol Oxazoliniumsalz/g Polymer) die Glastemperatur auf 45-65 °C. Bei Proben mit höheren Pfropfgraden (lange Reaktionszeiten) sind zwei Glasübergangstemperaturen vorhanden (eine bei 30-40 °C und die andere bei 60-70 °C). Hier wurde die Bildung einer zweiten Phase von Poly-(2-ethyloxazolin) vermutet, was mit der Rheologie bestätigt werden konnte (Abb. 4-36, siehe Kap. 4-5).

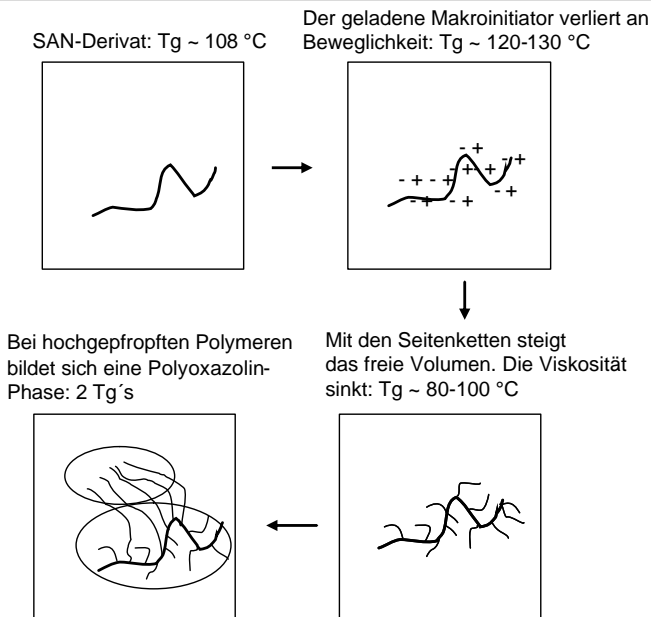


Abb. 4-36: Veranschaulichung des thermischen Verhaltens der Pfropfcopolymere

4.2.8 Abbruch- und Terminierungsreaktionen

Elektrophile Verbindungen reagieren mit Oxazoliniumsalzen und brechen die Pfropfungs-polymerisation ab [131]. Wasserspuren und Methanolreste, die in dem Monomer und in dem Makroinitiator enthalten sind, können für die Abbruchreaktion verantwortlich sein (Abb. 4-37). In den FTIR-Spektren der Polymerisationsprodukte sind Carbonylbanden bei 1730 cm^{-1} (Abb. 4-33), die dem Produkt der Abbruchreaktion zugeordnet werden können.

Wegen der relativ hohen Stabilität der Oxazoliniumsalze und da die Lösungsmittel getrocknet und die Monomere destilliert werden, bleiben nach der Pfropfung „lebende“ Kettenenden, die nachher entfernt werden müssen. Dafür wurden die Produkte durch Reaktion mit Benzylamin (12 Stunden bei $70\text{ }^\circ\text{C}$) terminiert (Abb. 4-38 und 4-39).

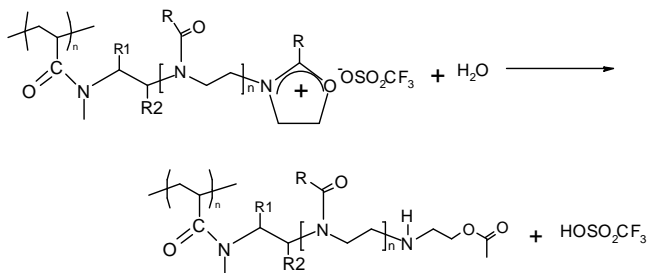


Abb. 4-37: Abbruchreaktion mit Wasser (Nebenreaktion)

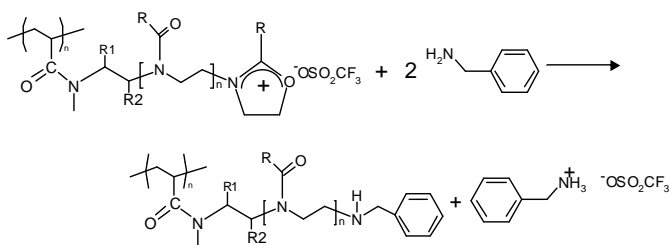


Abb. 4-38: Abbruchreaktion mit Benzylamin

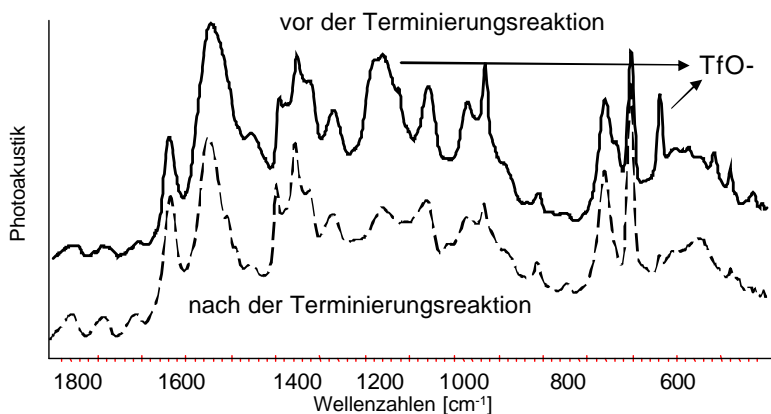


Abb. 4-39: FTIR-Spektren der Produkte vor und nach der Reaktion mit Benzylamin

4.2.9 Fazit

Durch die Anwendung verschiedener analytischer Methoden konnte gezeigt werden, dass Oxazoliniumsalze in der Lage sind, als Makroinitiatoren für die Pfropfung von Oxazolinen zu dienen. Viele Reaktionsparameter wie der Einfluss des Lösungsmittels, die Reaktionszeit, die Anzahl an Initiierungsplätzen auf der Hauptkette und der Substitutionsgrad des Oxazolinringes wurden untersucht und optimiert. Somit wurde hier eine relativ einfache Methode zur Herstellung von Pfropcopolymeren mit kontrollierter Mikrostruktur und definierten Eigenschaften entwickelt. Als Hauptketten solcher Copolymere wurden SAN, MMA/AN, ABS erfolgreich eingesetzt. Obwohl die Pfropfung von Nitrilkautschuk (Therban) und BuMA/AN erfolgreich durchgeführt wurde, kam es hier zu einigen experimentellen Schwierigkeiten. Das NVC/AN-Copolymer lies sich aufgrund einer Nebenreaktion des Methyltriflats mit dem NVC nicht pfropfen.

4.3 Pfpfung von anderen cyclischen Monomeren

Nach der Pfpfung von 2-Oxazolinen auf die Makroinitiatoren wurde die Pfpfung von anderen Verbindungen gepft, die durch die kationische Ringffnungspolymerisation polymerisierbar sind. Zu dieser Klasse gehren die cyclischen Ether, Lactone und Orthoester. Die Polymerisate von solchen Monomeren haben unterschiedliche Anwendungen in verschiedenen Bereichen und deshalb ist die Bildung von Pfpfcopolymeren mit solchen Seitenketten von groer Bedeutung [261]. Die Synthese solcher Seitenketten stellt allerdings eine Herausforderung dar, denn in der Literatur sind bislang nur zwei durch Oxazoliniumsalze ausgelste Polymerisationen bekannt, die von 2-Oxazolinen und cyclischen Aminen [131]. Grund dafur ist die schwache Nukleophilie der cyclischen Ether und Lactone, welche eine nukleophile Substitution (S_N2) an der 5. Stelle des Oxazolinrings, die fr die Ringffnung sorgt, verhindert (Abb. 4-40). Um die Polymerisation zu starten, muss sich im Fall von cyclischen Ethern wie THF oder Epoxiden, ein Trialkyloxoniumion bilden. Das Trialkyloxoniumion soll im Gleichgewicht mit dem Oxazoliniumion stehen, wobei das Gleichgewicht nach links verschoben ist. Verschiedene Strategien wurden verfolgt, um die Pfpfung anderer Monomere auf Oxazoliniumsalz basierten Makroinitiatoren zu erzielen.

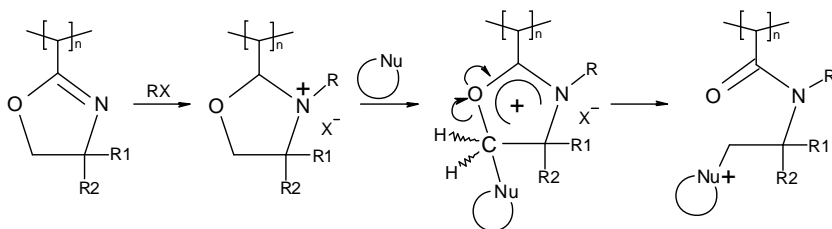


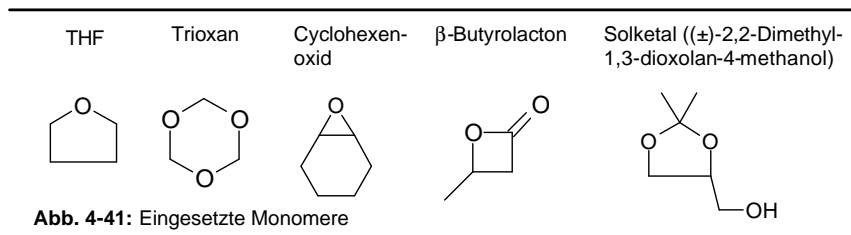
Abb. 4-40: Mechanismus des Initiierungsschritts bei der Ringffnungspolymerisation von 2-Oxazolinen

4.3.1 Verwendung anderer cyclischer Monomere

In der kationischen Ringffnungspolymerisation ist THF das am hufgsten untersuchte Monomer [129]. Zudem ist es eines der wenigen Monomere, welche industriell durch diesen Mechanismus polymerisiert werden. Ein weiterer cyclischer Ether, der relativ einfach im Labor polymerisiert werden kann, ist 1,3,5-Trioxan. Deswegen wurden die ersten Versuche mit diesen beiden Monomeren durchgefuhrt, wobei ein mit Methyltriflat synthetisierter Makroinitiator eingesetzt wurde (Abb. 4-41). Die Monomere wurden unmittelbar vor dem Versuch getrocknet

4.3 Pfpfung von anderen cyclischen Monomeren

und anschließend in Masse oder in Lösung mit Dichlorethan und dem Makroinitiator umgesetzt. Da die Polymerisation stark von der Temperatur abhängt, wurden für THF -35 °C, 0 °C und 25 °C und für Trioxan 50 °C ausgewählt. Die anderen Reaktionsparameter wurden denen der Pfpfung der Oxazoline angepasst. Die Produkte wurden mittels FTIR und Elementaranalyse charakterisiert. Es konnte allerdings keine erfolgreiche Pfpfung nachgewiesen werden.



Eine wichtige Triebkraft bei der kationischen Ringöffnungspolymerisation ist die Ringspannung des Monomers [131]. Deswegen wurden Versuche mit Epoxiden durchgeführt, bei denen angenommen werden konnte, dass sie die schwache Nukleophilie des Monomers mit einer starken Ringspannung kompensieren. Die Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden, wie z. B. Ethylenoxid, ist von großer Bedeutung. Für die Umsetzung im Labor fiel aufgrund der einfachen Handhabung die Wahl auf Cyclohexenoxid. Die Reaktion wurde unter den gleichen Bedingungen wie für THF durchgeführt. Zudem wurden einige Versuche bei 50 °C durchgeführt, welche allerdings keine guten Ergebnisse zeigten.

Es wurden weitere Monomere mit einer erhöhten Nukleophilie eingesetzt, wie z. B. β-Butyrolacton, welches sich aufgrund seiner Ringspannung und seines zusätzlichen Carbonylsubstituenten als ein besseres Monomer als THF erwies. Auch Solketal, ein cyclischer Orthoester, wurde ausprobiert. Allerdings konnte mit diesem Monomer keine erfolgreiche Pfpfung festgestellt werden. Trotz der hohen Nukleophilie von cyclischen Aminen und insbesondere Aziridinen wurde aufgrund der krebserregenden Natur und schweren Handhabung auf deren Einsatz verzichtet.

4.3.2 Änderung des Substitutionsgrades an der 4. Stelle des Oxazolinrings

Bei der Untersuchung der Reaktivität des Oxazolinrings wurde festgestellt, dass die Art der Substitution Einfluss auf die Reaktivität des Rings hat. Deshalb wurde der Substituent am

Kohlenstoffatom am 4. Stelle des Oxazolinrings durch den Einsatz verschiedener Aminoalkohole variiert, um die positive Ladung am Kohlenstoff an 5. Position zu stabilisieren und somit die Bildung eines Trialkyloxoniumions im Fall der cyclischen Ether zu begünstigen. Die ersten Versuche, andere Monomere zu pfpfen, wurden mit einem AEPD-Derivat bzw. mit einem 4-Ethyl-4-hydroxymethyl-2-Oxazolin durchgeführt (Abb. 442). Diese Versuche waren allerdings nicht erfolgreich. Grund dafür sind vermutlich sterische Hinderungen, welche die Ringöffnung erschweren. Um die Zugänglichkeit des Ringes zu verbessern, wurden das unsubstituierte Oxazolin und das 4,4-Dimethylderivat eingesetzt, welche aber ebenfalls keine Pfpfung ermöglichten.

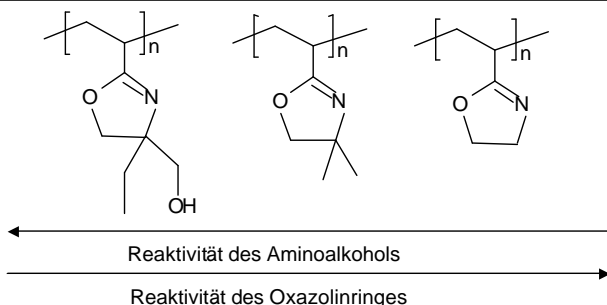


Abb. 4-42: Änderung des Substituenten an der 4-Stelle des Rings

4.3.3 Änderung des Substitutionsgrads am Kohlenstoff Nr. 5 des Oxazolinrings

Elektronenschiebende Gruppen am 5. Kohlenstoff können das Carbokation stabilisieren und somit die Ringöffnung ermöglichen [129]. Zudem würde ein tertiärer Kohlenstoff an dieser Stelle die Reaktion ebenfalls begünstigen. Allerdings sind derartig substituierte Oxazoline mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode schwer zu synthetisieren, weil die entsprechenden Aminoalkohole schwer zugänglich sind. Dennoch wurde SAN mit 1-Amino-2-propanol umgesetzt. Dadurch wurde allerdings ein Makroinitiator erzeugt, der nicht in der Lage war, eine Oxazolinpfpfung zu initiieren. Weiterhin wurde Glucosamin mit SAN umgesetzt. In diesem Fall hat sich jedoch das Glucosamin unter den Bedingungen im Knetzer (190 °C) zersetzt (Abb. 4-43).

Eine interessante Gruppe von substituierten Oxazolinen stellen die Verbindungen mit einer Carbonylgruppe an der 5. Stelle dar, welche als Oxazolone oder Azalactone bezeichnet werden. Oxazolone polymerisieren schon bei Raumtemperatur [266-268]. Ab Temperaturen über 70 °C

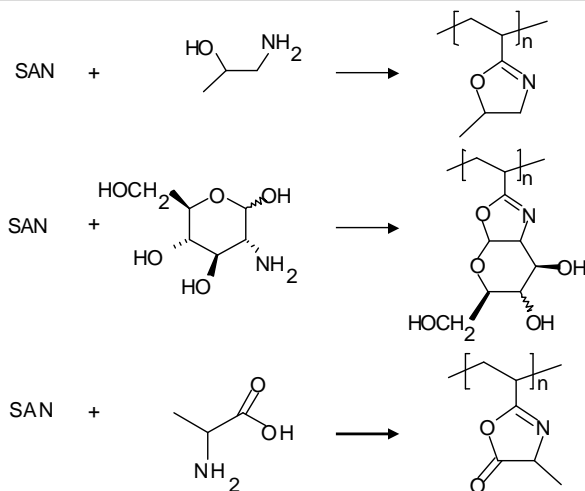


Abb. 4-43: Erzielte Oxazoline mit einem Substituenten am der 5. Stelle

findet eine thermische Autopolymerisation statt. Das spricht für eine einfache Ringöffnung. In der Literatur sind allerdings keine Informationen über die Copolymerisation von Oxazolonen mit anderen cyclischen Monomeren zu finden. α -Aminosäuren reagieren nicht mit Nitrilgruppen, um Oxazolone zu bilden. Deswegen wurde Vinylazalacton synthetisiert und anschließend mit Styrol copolymerisiert, um ein modifiziertes, SAN ähnliches Copolymer zu erzeugen (Abb. 4-44). Im FTIR-Spektrum ist die Azalacton-Funktionalität durch die bei 1800 cm^{-1} entstandene Carbonylbande zu erkennen (Abb. 4-45). Das Copolymer wurde anschließend mit Methyltriflat umgesetzt. Es hat sich allerdings nicht das Oxazolonium-Ion gebildet, sondern stattdessen hat die Lewis-Säure den Ring geöffnet. Deswegen konnte kein Makroinitiator synthetisiert werden. Anscheinend ist der Oxazolon-Ring zu reaktiv, um das Oxazolonium-Ion zu stabilisieren. Um eine derart hohe Reaktivität zu vermeiden, wurden Versuche mit „5-Imidazolonen“ durchgeführt, die aufgrund ihrer Sechsringstruktur eine niedrigere Reaktivität als die Oxazolone aufweisen. Es konnten aber auch mit diesen Verbindungen keine Makroinitiatoren synthetisiert werden.

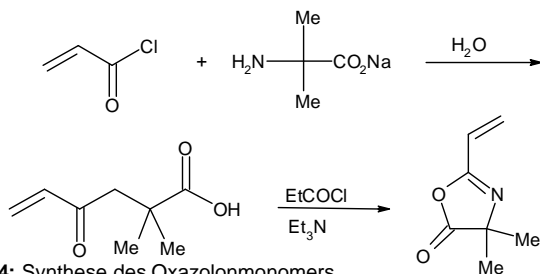


Abb. 4-44: Synthese des Oxazolonmonomers

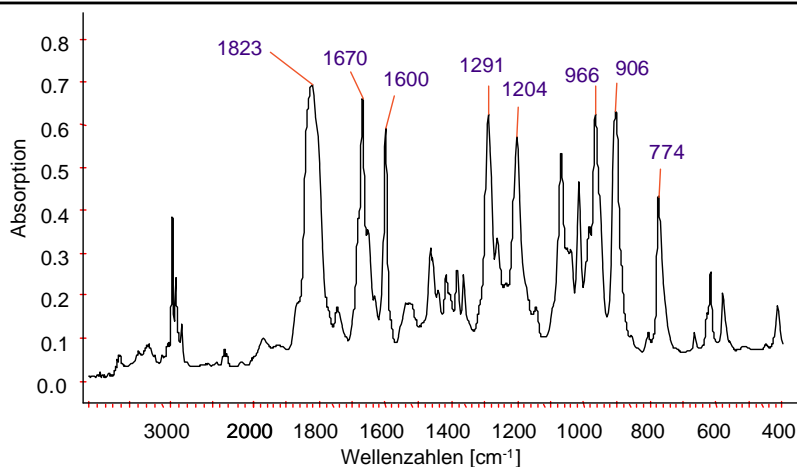


Abb. 4-45: FTIR-Spektrum von Poly(2-vinyl-4,4-dimethyl-oxazolon-co-styrol)

4.3.4 Verwendung von unterschiedlichen Gegenionen

Die Gegenionen spielen in der kationischen Polymerisation eine bedeutende Rolle [131]. Je kleiner die Nukleophilie des Gegenions, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass es mit dem Makrokation kollidiert und reagiert. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der ionische Radius des Gegenions. Je größer er ist, desto mehr wird die Ladung im Makrokation delokalisiert, so dass dieses leichter von Monomermolekülen angegriffen werden kann. Da bei der Oxazolinpolymerisation die positive Ladung bis in den 5. Kohlenstoff „wandern“ muss, wurde durch die Anwendung von stabileren Gegenionen der erfolgreiche Angriff von Molekülen mit niedrigerer Nukleophilie ermöglicht. In diesem Zusammenhang wurden als Gegenionen Methyltriflat und Bortrifluorid (aus Bortrifluoridetherat) ausprobiert, welche zu den in der Ringöffnungs-polymerisation am häufigsten verwendeten Lewis-Säuren gehören und in der Lage sind, die

Polymerisation von THF zu initiieren [130]. Methyltriflat ist ein starkes Methylierungsreagenz und bildet deshalb Oxazoliniumsalze auf einem relativ einfachen Weg. Im Gegensatz dazu bildet das Bortrifluorid einen Komplex mit dem Oxazoliniumsalz, der instabiler als das Oxazoliniumsalz selbst ist. Es konnte jedoch auch hier in keinem der ausprobierten Systeme eine erfolgreiche Pfropfung nachgewiesen werden.

4.3.4.1 $SbCl_5$ und SbF_6

Halogenidantimonate sind aufgrund ihrer niedrigen Nukleophilie häufig verwendete Gegenionen [126]. Allerdings ist die Bildung von Oxazoliniumsalzen aus solchen Antimonaten schwer. Zuerst wurde die Synthese mit dem hoch reaktiven Triethyloxoniumpentachloroantimonat durchgeführt. Das entstandene Produkt hat sich jedoch bei Raumtemperatur unter Bildung von Chlor zersetzt (Abb. 4-46).

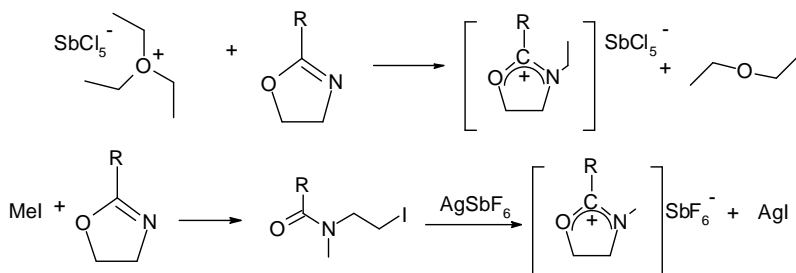


Abb. 4-46: Reaktion von 2-Oxazolinen mit Triethyloxoniumpentachlorantimonat und mit Silberhexafluoroantimonat

Ein anderer Weg zu den Halogenidantimonaten ist die Reaktion von Silbersalzen mit einem Alkylhalogenid. Dafür wurde zuerst das Oxazolinmodifikat mit Methyljodid versetzt. Danach wurde das Produkt mit Silberhexafluoroantimonat in Acetonitril gelöst. Nachweis für die Entstehung von Oxazoliniumhexafluoroantimonat war die Bildung eines Niederschlags aus Silberiodid. Das Produkt war allerdings nicht in der Lage, die Pfropfung von THF oder Cyclohexenoxid zu initiieren.

4.3.4.2 Perchlorate

Das letzte System, das untersucht wurde, waren die Perchloratsalze, welche durch den Einsatz von Silbersalzen erhalten wurden. Hier stellte die starke Hygroskopie des Silberperchlorats ein unlösbares Problem dar, denn in Gegenwart von Wasser öffnet sich der Oxazolinring, um ein Esteramin zu bilden (Abb. 447). Die Entstehung von Ammoniumperchlorat ist durch eine ausgeprägte Absorptionsbande bei 1100 cm^{-1} im FTIR-Spektrum zu erkennen. Hierbei ist anzumerken, dass aufgrund der hohen Explosionsgefahr auf eine Trocknung des Silberperchlorats verzichtet wurde.

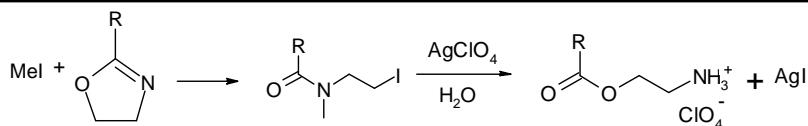


Abb. 4-47: Reaktion von 2-Oxazolinen mit Silberperchlorat

4.3.5 Fazit

Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme waren nicht in der Lage, die Pfpfcopolymerisation von cyclischen Monomeren außer 2-Oxazolinen zu initiieren. Andere Systeme (Variation des Monomers, des Oxazolins oder des Gegenions) wurden getestet, aber sie erforderten entweder mehrere Syntheseschritte, zu teure Chemikalien oder schwierige Reaktionsbedingungen. Außerdem konnten diese Systeme nicht die Bedingung erfüllen, dass der Makroinitiator und die Zwischenprodukte stabil bei Raumtemperatur und in Gegenwart von Luft sind, sondern die Produkte hätten unter speziellen Bedingungen aufbewahrt werden müssen.

4.4 Rheologische Untersuchung der Pfropfcopolymere

Kammpolymere sind unter bestimmten Voraussetzungen geeignet, als Verträglichkeitsvermittler von Polymerblends zu fungieren [269]. Dies ist dann der Fall, wenn Hauptketten und Pfropfstäbe des Kammpolymers aus verschiedenen Komponenten bestehen, von denen jeweils eine in einem der beiden Blendpartner mischbar ist. Das Kammpolymer lagert sich an der Grenzfläche der beiden Blendpartner an und sorgt so für eine einfache Mischbarkeit (Abb. 4-48). Dies hat eine feinere Morphologie und einfachere Verarbeitungsprozesse zur Folge.

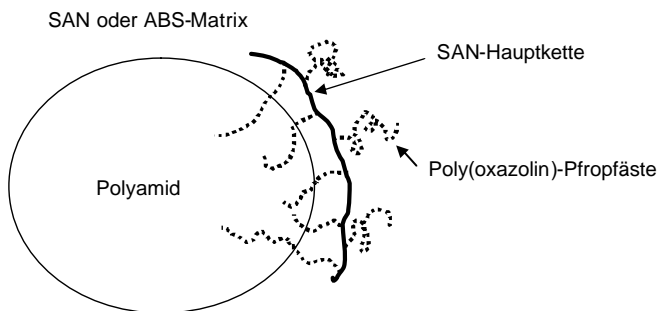


Abb. 4-48: Verträglichkeitsvermittlung mit Pfropfcopolymeren

Pfropfcopolymere müssen eine bestimmte Morphologie besitzen, um Blends effektiv kompatibilisieren zu können. Ist die Hauptkette zu kurz, besteht die Gefahr der Micellbildung. Ist das Rückgrat hingegen zu lang, so erhöht sich die Viskosität; dadurch wird die Migration in die Grenzfläche erschwert. Die Seitenketten hingegen müssen eine gewisse Länge vorweisen, um gut in eine Blendkomponente eindringen zu können. Auf der anderen Seite dürfen sie aber eine optimale Länge nicht überschreiten, da dann erneut eine Micellbildung droht. Die Anzahl der Seitenketten pro Hauptkette soll möglichst hoch sein, um die Effektivität des Verträglichkeitsvermittlers zu erhöhen. Der Einsatz von Kammpolymeren als Verträglichkeitsvermittler ist auf Grund ihrer schwierigen Synthese gering, obwohl einige Prozesse für deren in situ Herstellung (reaktives Blending) entwickelt wurden [116].

Die Schwingungsrheologie hat sich als eine der besten Methoden herausgestellt, um Kammpolymere und deren Blends (in der Schmelze) zu untersuchen. Somit können die Einflüsse von verschiedenen Parametern wie z. B. Molmasse und Zusammensetzung auf Verarbeitungseigenschaften wie das Fließverhalten der Proben direkt ermittelt werden [253]. In diesem Teil der

Arbeit wurden fünfzehn amphiphile Pfpfocopolymere aus Poly(styrol-*co*-acrylnitril) (SAN) und Poly(2-ethyl-2-oxazolin) als Seitenketten hergestellt, wobei die Anzahl der Seitenketten sowie deren Länge variiert wurden. Die Produkte wurden durch Schwingungsrheologie (Platte-Platte-Geometrie) charakterisiert.

4.4.1 Synthese und Charakterisierung der Pfpfocopolymere

SAN wurde mit 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol (AEPD) in der Schmelze modifiziert, um die Oxazolinstrukturen einzuführen. Danach wurde das Produkt mit Methyltriflat versetzt und mit 2-Ethyl-2-oxazolin polymerisiert. Mit Hilfe der Stickstoffbestimmung in der Elementaranalyse kann der Pfpfgrad dieser Copolymere bestimmt werden. Außerdem können mit der Molmasse der Ausgangspolymere (M_w 80.000 g/mol) die Monomereinheiten zwischen den jeweiligen Seitenketten berechnet werden. Eine Kontrolle über die Anzahl von Seitenketten pro Hauptkette kann mit Variation des Verhältnisses von Copolymer zu Triflat erfolgen. Außerdem führen Änderungen in der Reaktionszeit zu unterschiedlichen Länge der Seitenketten.

Tabelle 4-9: Chemische Eigenschaften der Pfpfocopolymere

Probe	Versuchs-Name	Polymerisationszeit (h)	Pfpfgrad (%)	Monomereinheiten zwischen Seitenketten	Seitenketten pro Hauptkette	Mittlere Pfpflänge (Monomereinheiten)	Rheolog. Gruppe
40-1	AC218-1	6	10,6	24	40	2,8	I
40-2	AC218-2	12	10,0	24	40	2,6	I
40-3	AC218-3	24	21,9	24	40	6,6	II
40-4	AC218-4	36	41,4	24	40	16,6	III
40-5	AC218-5	48	51,1	24	40	24,6	III
53-1	AC224-1	6	9,3	18	53	1,8	II
53-2	AC224-2	12	10,0	18	53	2,0	II
53-3	AC224-3	24	24,9	18	53	5,9	III
53-4	AC224-4	36	60,2	18	53	27,0	III
53-5	AC224-5	48	71,1	18	53	43,9	III
93-1	AC226-1	6	19,2	10	93	2,4	III
93-2	AC226-2	12	22,4	10	93	2,9	III
93-3	AC226-3	24	62,0	10	93	16,6	III
93-4	AC226-4	36	72,8	10	93	27,2	IV
93-5	AC226-5	48	73,7	10	93	28,4	IV

Die fünfzehn Proben, unterteilt in drei Reihen mit unterschiedlicher Anzahl an Seitenketten pro Hauptkette (40, 53 und 93), wurden im Rahmen der Diplomarbeit von DE LACA rheologisch charakterisiert [270]. Jede Serie besteht aus fünf Copolymeren mit zunehmender Pfpfprobenlänge bzw. zunehmenden Pfpfgrad. In Tabelle 4-9 sind die wichtigsten Merkmale der Proben dargestellt. In Abbildung 4-49 wurden die mittleren Pfpflängen über die Polymerisationszeit

aufgetragen. Man sieht deutlich, dass das Wachstum der Pfropfäste kontrolliert mit der Zeit verläuft, obwohl bei der Probenreihe 93, auf Grund des schnellen Verbrauchs des Oxazolinmonomers, das Pfropfenwachstum gehemmt ist. Allerdings ist eine große Anzahl von Seitenketten und Pfropfenlängen in dieser Untersuchung vorhanden.

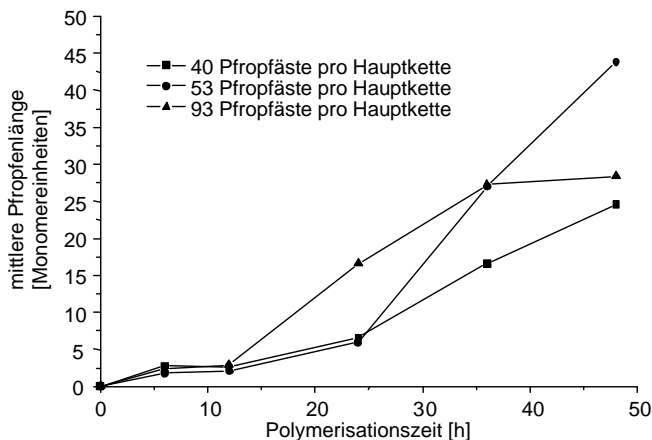


Abb. 4-49: Mittlere Pfropfenlänge der Copolymere vs. Polymerisationszeit

4.4.2 Rheologische Merkmale der Pfropfcopolymere

Abbildung 4-50 zeigt das elastische Verhalten der 15 Proben durch Auftragung der Speichermoduli über die Frequenz. In Abhängigkeit von dem Verlauf der Kurven, der auf unterschiedliche Relaxationszeiten oder Relaxationsmechanismen hindeuten kann, wurden die Proben in vier Gruppen unterteilt. Um die Auftragung übersichtlicher zu gestalten, wurden die Kurven der Gruppe I auf der Speichermodulachse um den Faktor $+1e10$, die der Gruppe IV um einen Faktor von $-1e10$ und die der Gruppe II um $+0.5e10$ verschoben.

Gruppe I

In der ersten Gruppe (Proben 40-1 und 40-2), sie beinhaltet Proben mit wenigen und kurzen Seitenketten, ähnelt das Gesamtverhalten der Proben ungepfropftem SAN. Dies zeigt sich darin, dass es bei höheren Frequenzen zu einer starken Änderung der Steigung der Kurven kommt. Es ist ein deutlicher Übergang zwischen dem Glas- und dem „Rubber“-Bereich zu erkennen; die Probe zeigt ein starkes elastisches Verhalten in der Schmelze. Der Plateaubereich geht mit einer

relativ geringen Steigung bis zu niedrigen Frequenzen. Dies deutet auf die Anwesenheit von Verhakungen „entanglements“ zwischen den linearen SAN-Ketten hin. Der Speichermodul bei niedrigen Frequenzen (terminal zone) ist relativ groß, was typisch für lineare Polymere mit hohen Molmassen ist. Dieses Verhalten zeigt, dass kleine und kurze Seitenketten (43 Seitenketten pro Hauptkette und mittlere Pfropfenlängen von bis zu drei Monomereinheiten) keinen merkbaren Einfluss auf das rheologische Verhalten der Copolymere haben. Deswegen ist von diesen Proben keine Verträglichkeitsvermittlung hinsichtlich der Blends zu erwarten.

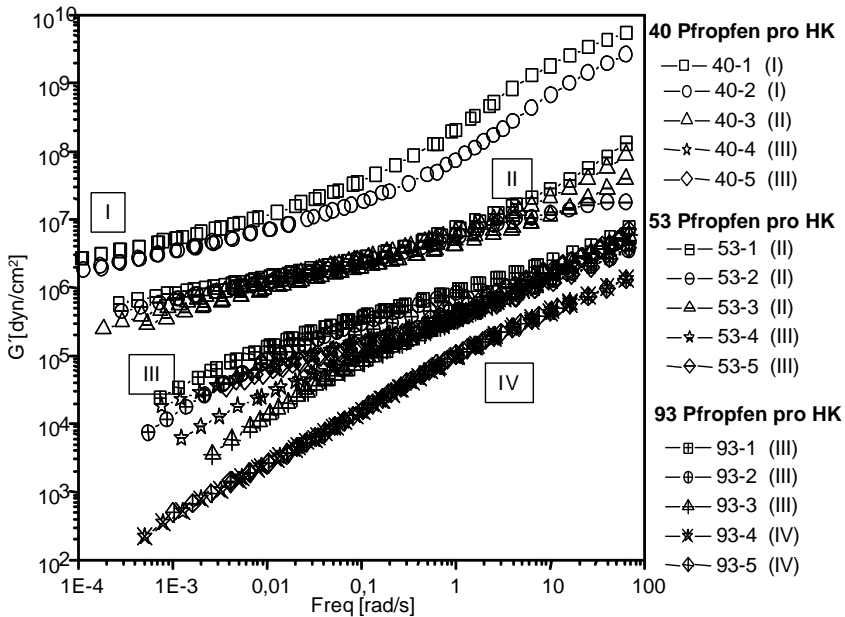


Abb. 4-50: Speichermodul vs. Frequenz der 15 Pfropfcopolymere

Gruppe II

In der zweiten Gruppe sind die Seitenketten länger und/oder zahlreicher (bis 53 Seitenketten pro Hauptkette und mittlere Pfropfenlängen von bis zu sieben Monomereinheiten). Die absoluten Werte der Speichermoduli sind bei höheren Frequenzen kleiner als die der Gruppe I. Die Übergänge in den „Rubber“-Bereich sind nicht so ausgeprägt; dies spricht für ein niedriges elastisches Verhalten und bessere Fließeigenschaften der Proben in der Schmelze. Die Steigung im Plateaubereich ist kleiner und bei niedrigen Frequenzen besitzen die Proben fast denselben

Speichermodul wie die der Gruppe I. Alle diese Merkmale deuten darauf hin, dass die Hauptketten noch genug Mobilität und Kontaktpunkte besitzen, um Verhakungen zu bilden. Auf Grund der Seitenketten sind die Verhakungen stärker, woraus eine längere Relaxationszeit resultiert, d. h. die Ketten brauchen mehr Energie, um sich zu bewegen.

Gruppe III

In der dritten Gruppe (mittlere Pfpfocopolymeren bis 43 Monomereinheiten) ist das Verhalten bei höheren Frequenzen ähnlich dem der Gruppe II, aber der Plateaubereich ist fast unbemerkbar. Eine starke Senkung des Speichermoduls in der Terminal-Zone (bei niedrigen Frequenzen) ist vorhanden, was einem stark viskosem Verhalten der Proben entspricht. Alles deutet auf eine Senkung der Wechselwirkungen oder der Kontaktpunkte zwischen den Hauptketten hin. Die Seitenketten umkreisen jetzt die Hauptketten und wegen des großen Raumbedarfs werden sie steifer. Die Hauptketten besitzen in diesem Fall nicht die erforderliche Flexibilität, um Verhakungen zu bilden. Dieses Verhalten ist bei den sogenannten „bottlebrush“-Konfigurationen bekannt.

Gruppe IV

In der vierten Gruppe ist das rheologische Verhalten der Proben ähnlich denen der dritten Gruppe, aber die Steigung der Kurven ist hier steiler. Dies spricht für eine Änderung in der Mikrostruktur bzw. des Relaxationsmechanismus der Proben. In der DSC-Analyse dieser Proben sind zwei Glasübergänge vorhanden. Dies bedeutet, dass die Seitenketten bei höheren Pfpfocograden eine kontinuierliche Phase von Poly-2-oxazolin bilden; dadurch würde das unterschiedliche Verhalten der Proben erklärt.

Das Verhalten des Verlustmoduls und damit der viskosen Eigenschaften der Proben werden in Zusammenhang mit dem Speichermodul mittels des Verlusttangens $\tan \delta$ dargestellt. In Abb. 4–51 ist $\tan \delta$ für die drei Serien an Pfpfocopolymeren dargestellt. Der Verlusttangens wird wie folgt definiert:

$$\tan \delta = G''/G'$$

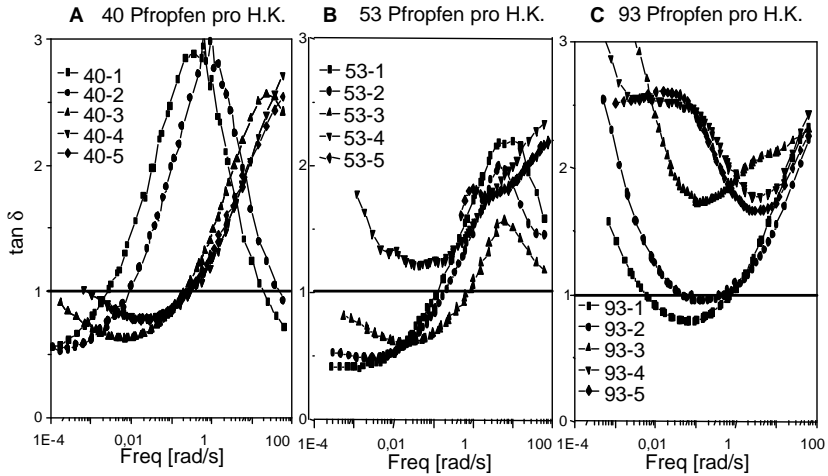


Abb. 4-51: Tangens δ über die Frequenz f für die drei Serien der Pfropfcopolymere

Wenn der Verlusttangens hohe Werte annimmt, überwiegen die viskosen Eigenschaften der Probe, während kleine Werte von $\tan \delta$ für ein ausgeprägtes elastisches Verhalten sprechen.

In Abbildung 4-51-A sind die Proben mit 40 Seitenketten pro Hauptkette dargestellt. Die zwei Proben mit den kleinsten Seitenketten, die zu der Gruppe I gehören, zeigen ein Maximum von $\tan \delta$. Dies stimmt mit dem Übergang zwischen dem Glas- und dem Rubberbereich überein. Bei niedrigen Frequenzen sinkt $\tan \delta$, was mit dem definierten Plateaubereich des Speichermoduls korreliert. Die anderen drei Proben dieser Reihe (Gruppe II und III) zeigen ein ganz anderes Verhalten. Der Glasbereich erscheint nicht oder ist zu höheren Frequenzen verschoben. Es gibt ein Minimum welches den Übergang in die Terminal-Zone anzeigt.

Abb. 4-51-B zeigt die Proben der zweiten Reihe mit 53 Seitenketten pro Hauptkette. Hier haben die ersten Proben, die zu der Gruppe II gehören, ein Maximum und ein Minimum, wodurch die zwei Übergänge angedeutet sind. Bei den letzten zwei Proben ist das Maximum nicht vorhanden. Es ist zu beachten, dass hier der Verlauf der Kurven dem Wert 1 nahe kommt. Das bedeutet, dass der Unterschied zwischen Speicher- und Verlustmodul klein ist, die beiden Kurven verlaufen also fast parallel.

Die Proben mit 93 Seitenketten pro Hauptkette haben ein anderes Verhalten als die anderen beiden (Abb. 4-51-C). Hier zeigen die ersten drei Kurven (Gruppe III) ein breites Minimum bei

mittleren Frequenzen. Je länger die Seitenketten sind, desto höher liegen die Werte dieser Minima. Dieses Verhalten ist von anderen Systemen bekannt, bei denen die Verhakungen auf Grund der Steifigkeit der Ketten aneinander abgleiten. Die letzten zwei Proben (Gruppe IV) zeigen ebenso ein ganz anderes Verhalten, denn hier ist zuerst ein Plateau in der Terminal-Zone und ein Minimum bei höheren Frequenzen zu beobachten. Dies ist wiederum als eine Phasentrennung der Seitenketten und der Hauptketten zu verstehen.

Die komplexe Viskosität in Abhängigkeit von der Frequenz ist für die dritte und vierte Probe jeder Reihe in Abbildung 452 dargestellt. Alle Proben wurden mit SAN verglichen. Für die Proben 40-3 und 40-4, die in der Auftragung des Speichermoduls relativ geringe Unterschiede zeigten, ist deutlich ein unterschiedliches Verhalten zu sehen. Die Probe 40-3 (mittlere Pfpfocofenlänge von 7 Monomereinheiten / Gruppe II) zeigt im Glasbereich eine höhere Viskosität als SAN, während die Probe 40-4 (mittlere Pfpfocofenlänge von 17 Monomereinheiten / Gruppe III) innerhalb des ganzen Frequenzintervalls bessere Fließeigenschaften zeigt als SAN. Dasselbe Verhalten ist zwischen der Probe 53-3 (mittlere Pfpfocofenlänge von 6 M.E. / Gruppe II) und Probe 53-4 (mittlere Pfpfocofenlänge von 27 M.E. / Gruppe III) zu beobachten. Allerdings zeigt Probe 53-3 auf Grund der höheren Anzahl von Seitenketten eine niedrigere Viskosität. Die Probe 93-3 (Gruppe III) zeigt dasselbe Verhalten wie die Proben 40-4 und 53-4. Probe 93-4 (Gruppe IV) zeigt aber wiederum im „Glasbereich“ eine höhere Viskosität, dies bestätigt die Bildung einer zweiten Phase von Poly-2-oxazolin.

Mit dem Frequency sweeps Test lassen sich auch die Fließaktivierungsenergien der Proben bestimmen. In Abbildung 453 sind sie in Abhängigkeit der mittleren Pfpfocofenlänge dargestellt. Die Fließaktivierungsenergie sinkt mit dem Wachstum der Seitenketten, wobei die Reihe mit den wenigsten Pfpfocofästen die stärkste Abnahme zeigt. Ausnahmen von dieser Tendenz sind die letzte Probe der zweiten Reihe (53 Seitenketten pro Hauptkette) und die zweitletzte der dritten (93 Seitenketten pro Hauptkette / Gruppe IV). Dieses Verhalten stimmt wiederum mit der Bildung einer semikristallinen Polyoxazolinphase überein. Die Proben lassen sich wieder in die vier verschiedenen Gruppen aufteilen, wobei die ersten drei eine abnehmende Fließaktivierungsenergie aufweisen. Dieser Wert ist von großer Bedeutung, denn die Pfpfocopolymeren sollen sich schnell in die Grenzfläche zwischen den Blendpartnern einlagern. Aus diesem Grund ist eine höhere Wirksamkeit der Proben der Gruppe III zu erwarten.

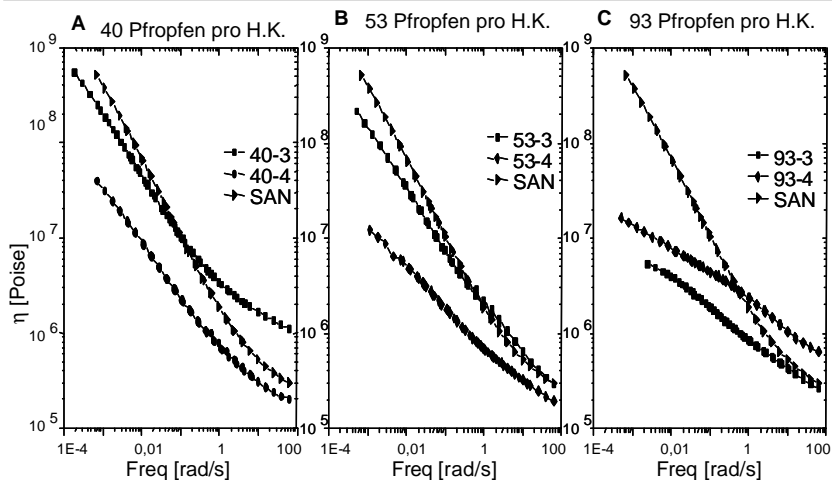


Abb. 4-52: Komplexe Viskosität über die Frequenz für die drei Serien der Pfpfropcopolymeren

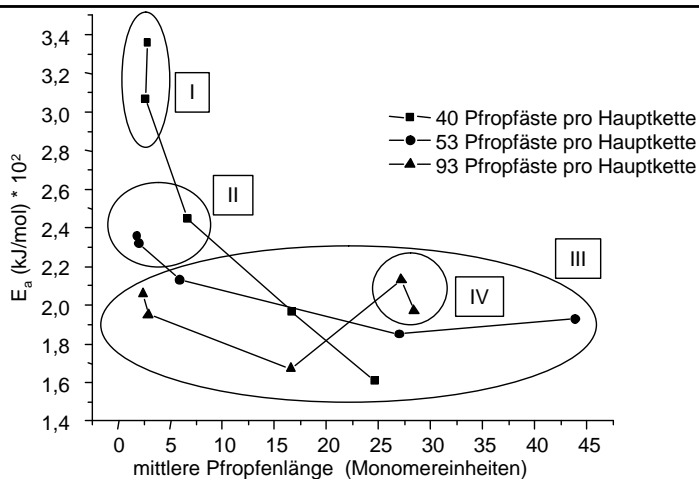


Abb. 4-53: Fließaktivierungsenergie vs. mittlere Pfpfropfenlänge

4.4.3 Vergleich der Pfpfropcopolymeren mit Poly(2-oxazolin)/SAN Blends

Obwohl viele rheologische Untersuchungen von Pfpfropcopolymeren in der Literatur vorhanden sind, beschäftigen sich nur wenige mit der Rheologie von Pfpfropcopolymeren, bei denen Hauptketten und Seitenketten aus verschiedenen Komponenten bestehen [203-208]. In diesem

Fall spielt nicht nur die Mikrostruktur, sondern auch die Zusammensetzung und die Molmasse der einzelnen Bestandteile eine entscheidende Rolle. Um den Effekt der Mikrostruktur auf die Rheologie der hergestellten Pfpfropfcopolymere zu verstehen, wurden Blends aus SAN und Poly-2-(ethyl-2-oxazolin) hergestellt, rheologisch charakterisiert und mit den Pfpfropfcopolymeren verglichen.

Blends aus SAN und Poly-(2-ethyl-2-oxazolin) wurden hergestellt, indem das 2-Ethyl-2-oxazolin in einer Dichlorethan-Lösung mit SAN polymerisiert wurde. Genügend Methyltriflat wurde hinzugegeben, um eine ähnliche Anzahl und Länge der Ketten wie die der Seitenketten zu erzielen. Um einen aussagekräftigen Vergleich von Blend und Pfpfropfcopolymeren durchzuführen, wurde der Ansatz so gewählt, dass ca. 50 Poly(oxazolin)-Ketten pro SAN Kette im Produkt vorhanden waren.

Sowohl für die Blends aus linearem Poly(oxazolin) als auch für die Pfpfropfcopolymere wurde für die rheologischen Ergebnisse der Wert der komplexen Viskosität von 10^{-3} rad/s gewählt (dieser Wert ist der Nullscherviskosität ähnlich) und über den Poly(oxazolin)gehalt des gesamten Blends aufgetragen. Bei diesem Frequenzwert befinden sich alle Proben in der Terminal-Zone (Abb. 4-50). Die Viskosität der Pfpfropfcopolymere zeigt eine sinkende Tendenz mit Zunahme des Poly(oxazolin)gehaltes. Im Gegensatz dazu ist bei den linearen Poly(oxazolin)/SAN-Blends eine Zunahme der Viskosität zu erkennen (Abb. 4-54).

Um die Unterschiede in dem Verhalten von Blends und Pfpfropfcopolymeren zu verstehen, muss beachtet werden, dass Morphologie, Zusammensetzung und Molekulargewicht die rheologischen Eigenschaften der Proben beeinflussen. Da in diesen Untersuchungen die Anzahl an Ketten bzw. Seitenketten von Poly(oxazolin) in der gleichen Größenordnung sind, ist eine Zunahme des Poly(oxazolin)gehaltes als eine Zunahme des Molekulargewichts der Ketten zu verstehen. Für geringe Poly(oxazolin)gehalte hingegen sollte die Viskosität alle Proben der von SAN ähnlich sein, d. h., dass alle Kurven die Y-Achse im selben Punkt schneiden sollten. Im Falle der linearen Poly(oxazolin)-Blends mit SAN würde das bedeuten, dass bei niedrigen Oxazolingehalten eine starke Senkung der Viskosität zu erwarten ist, da die Poly(oxazolin)-„Oligomere“ fast wie ein Weichmacher wirken sollten. Bei einem höheren Oxazolingehalt, mit einem Anstieg in der Molmasse, sollte die Viskosität langsam steigen, aber ab einem bestimmten Punkt auf Grund der Bildung von Micellen stärker zunehmen. Die Pfpfropfcopolymere weisen ein anderes Verhalten auf. Hier sinkt die Viskosität langsam mit steigendem Oxazolingehalt, denn die kurzen Poly(oxazolin)-Ketten sind am Rückgrat gekoppelt und bilden eine homogene Phase. Auf diese

Weise wird bestätigt, dass die Pfropfcopolymere ein anderes Verhalten als eine Mischung von linearen Propfen und Hauptketten zeigen.

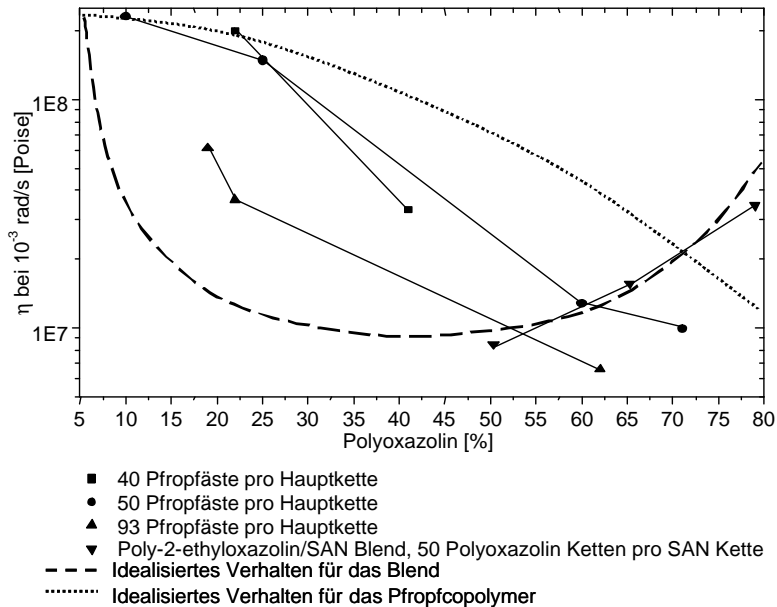


Abb. 4-54: Abhängigkeit der komplexen Viskosität (bei 10^{-3} rad/s) vom Polyoxazolin-gehalt für Pfropfcopolymere und Blends aus SAN und Poly-2-ethyl-2-oxazolin

4.4.4 Fazit

Mit Hilfe der Schwingungsrheologie wurden Pfropfcopolymere aus SAN-Hauptketten und Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Seitenketten erfolgreich charakterisiert. Es zeigt sich eine klare Abhängigkeit der rheologischen Eigenschaften von der mittleren Pfropfenlänge, der Anzahl an Seitenketten und des Pfropfgrads der Proben. Die Proben konnten nach ihren rheologischen Eigenschaften in vier verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Die Proben mit 53 und 93 Seitenketten pro Hauptkette und mittleren Pfropfenlängen von bis zu 43 Monomereinheiten zeigen sich als die geeignetsten für die Blendkompatibilisierung. Dies liegt an ihrer Morphologie, ihrer geringen Fließaktivierungsenergie und ihrem viskosen Verhalten. Die Proben mit höheren Pfropfgraden bzw. Seitenkettenlängen und einer größeren Anzahl von Seitenketten zeigen einen anderen Relaxationsmechanismus, der der Bildung einer Poly(oxazolin)-Phase zugeordnet werden kann.

4.5 Kompatibilisierung von PA-6/SAN-Blends

4.5.1 Rheologie der Blends aus den hergestellten Pfpfocopolymeren und SAN

Die Anwendbarkeit der hergestellten Pfpfocopolymere als Verträglichkeitsvermittler von Polymerblends wurde bei der Kompatibilisierung von SAN und Polyamid-6 untersucht. Dafür war zuerst eine Untersuchung der Wechselwirkung zwischen dem Pfpfocopolymer und den einzelnen Blendpartnern nötig.

Lösungsblends aus SAN und Poly(2-ethyl-2-oxazolin-*graft*-SAN) (G-Oxa) mit drei verschiedenen Zusammensetzungen, nämlich 25:75, 50:50 und 75:25, wurden hergestellt. Dafür wurden fünf von den fünfzehn Pfpfocopolymeren, die rheologisch charakterisiert wurden, eingesetzt. Die gewählten Pfpfocopolymere gehören zu der Gruppe II, III und IV der Klassifikation, die während der Charakterisierung gemacht wurde (Tabelle 4-10). Da die zur Gruppe III gehörigen Proben eine bessere Verträglichkeitsvermittlung zeigen sollten, wurden drei Proben dieser Gruppe mit unterschiedlicher Anzahl an Seitenketten ausgewählt. Die rheologischen Eigenschaften dieser Blends sowie der Einfluss von Morphologie und Pfpfgrad auf deren Verhalten wurden untersucht.

Tabelle 4-10 Eingesetzte Pfpfocopolymere

Probe	Versuchs-Name	Pfpfgrad (%)	Pfpfpenanzahl	Mittlere Pfpfpenlänge	Rheolog. Klassifik.
93-4	AC226-4	73	93	27,2	IV
93-3	AC226-3	62	93	16,6	III
50-4	AC224-4	60	53	27,0	III
40-4	AC218-4	41	40	16,6	III
40-3	AC218-3	22	40	6,6	II

Die SAN/G-Oxa-Blends wurden bei zunehmender Frequenz und Temperatur untersucht und es wurden Masterkurven bei 125 °C als Referenztemperatur erstellt. Das temperaturabhängige Verhalten der Proben bei fester Frequenz wurde zwischen 50 °C und 160 °C mittels des Temperature-Ramp-Tests untersucht.

Abbildung 4-55 zeigt das elastische Verhalten der Blends durch Auftragung der Speichermoduli über die Frequenz. Alle Proben haben niedrigere Speichermoduli als SAN über das ganze

Frequenzintervall. Keiner der Blends zeigt einen deutlichen „Glas-Rubber“-Übergang. Das bedeutet, dass schon bei niedrigen Gehalten an Pfpfropcopolymer die Elastizität der Schmelze beeinflusst wird. Es gibt auch keinen deutlichen Übergang zwischen dem Plateaubereich und der Terminalzone. Bei höheren Frequenzen erreichen alle Blends fast denselben Wert, während es in der Terminalzone Unterschiede gibt, vor allem bei den Blends mit höherem G-Oxa-Gehalt. Für eine Konzentration von 25 Masse% an G-Oxa gibt es kaum Unterschiede zwischen den Kurven. Weder Pfpfropfenlänge noch Pfpfropfenanzahl beeinflussen bei niedrigen G-Oxa-Konzentrationen die Rheologie des gesamten Blends.

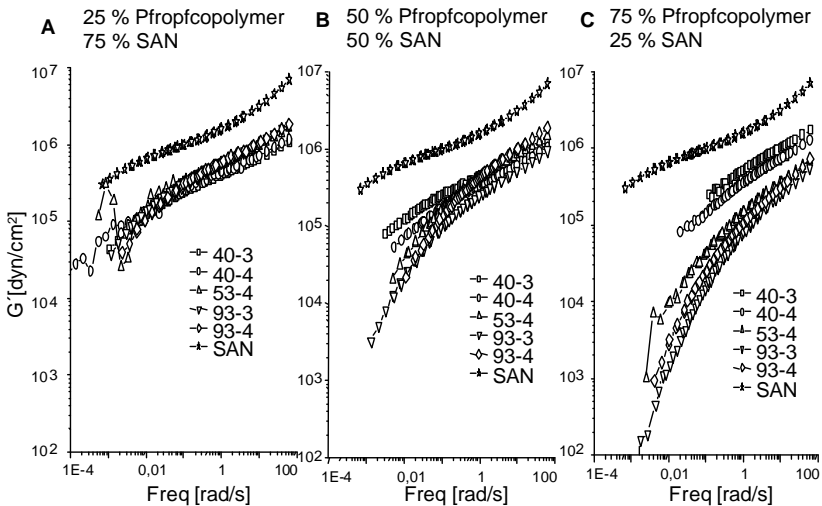


Abb. 4-55: Speichermodul vs. Frequenz für verschiedene Blends aus SAN und Pfpfropcopolymer

Für eine G-Oxa-Konzentration von 50 Masse% und 75 Masse% wiederholen sich Unterschiede, die von der Zusammensetzung der Pfpfropcopolymere abhängig sind. Es wurde eine Abhängigkeit des Speichermoduls von der Pfpfropfenanzahl festgestellt. Die Abhängigkeit vom Pfpfropgrad und der mittleren Pfpfropfenlänge wird ebenfalls deutlich, wobei die Probe 93-4 (Gruppe IV) eine andere Tendenz zeigt. Diese Probe zeigt einen höheren Speichermodul als die Probe 93-3, obwohl sie einen höheren Pfpfropgrad besitzt. Da für diese Probe die Bildung einer zweiten Phase an Poly(2-oxazolin) zu erwarten war, könnte das Verhalten dieser Probe durch die Bildung einer unmischbaren Phase erklärt werden.

Die komplexen Viskositäten zeigen ein dem Speichermodul ähnliches Verhalten. Für eine G-Oxa-Konzentration von 25 Masse% verhalten sich die Blends wie SAN, obwohl die Viskosität der Blends bei höheren Frequenzen ständig abnimmt. Abhängig vom Pfropfgrad sinkt die Viskosität für die Proben mit 50 Masse% und 75 Masse% G-Oxa auch bei niedrigen Frequenzen. Bei Blends mit 75 Masse% Propfcopolymer macht sich wiederum der Einfluss von Pfropfenanzahl und Pfropfenlänge bemerkbar (Abb. 4-56).

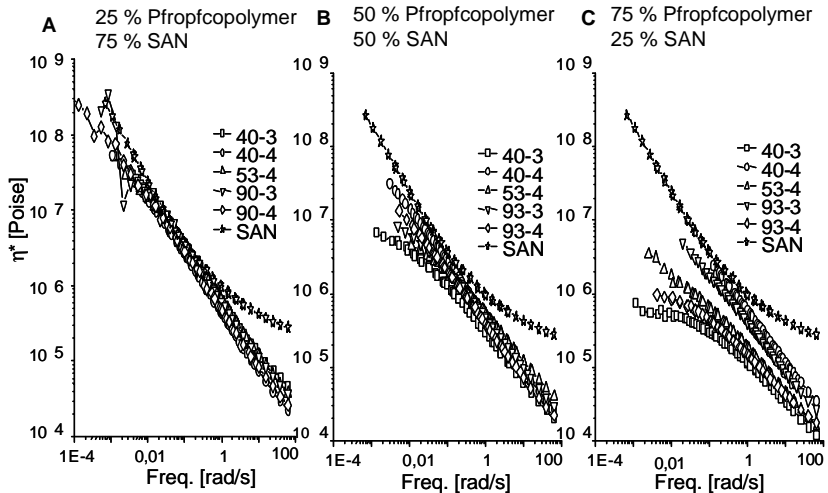


Abb. 4-56: Komplexe Viskosität vs. Frequenz für verschiedene Blends aus SAN und Propfcopolymer

Eine temperaturabhängige Untersuchung des Blends gibt Informationen über dessen Mischbarkeit und über Phasenseparationen. Mittels dieser Untersuchung werden die Werte des Tangens d in Bezug auf die Temperatur erhalten. Aus diesen Ergebnissen können die Glasübergänge ermittelt werden, deren Maxima der Tangens d -Kurven entsprechen. Die Blendkomponenten haben unterschiedliche T_g 's (50-70 °C für die Propfcopolymere und 108 °C für SAN) und wurden in unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt. Allerdings konnte der Temperature-Ramp-Test wegen technischen Schwierigkeiten nicht für alle Proben durchgeführt werden. In der Abbildung 4-57 sind die Ergebnisse dieser Tests für einige Proben dargestellt.

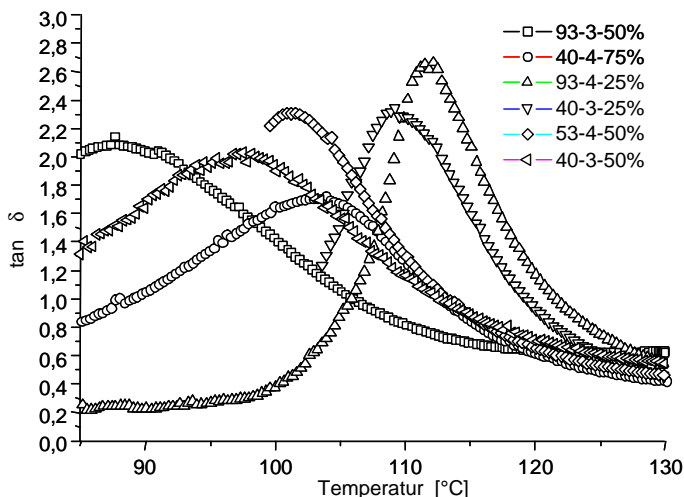


Abb. 4-57: Tan δ vs. Temperatur für einige Blends aus SAN und dem Ppropfcopolymer

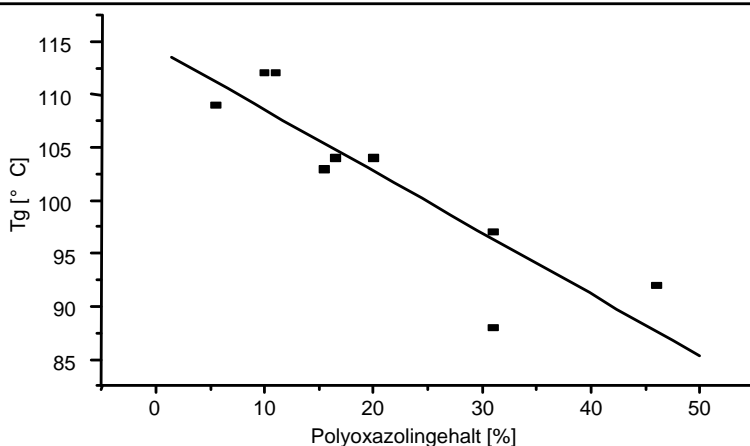


Abb. 4-58: Abhängigkeit der Tg vom Polyoxazolingehalt in den Blends

Die aus der Rheologie erhaltenen Ergebnisse wurden mit den Daten aus der DSC vervollständigt. Für alle Proben wurde nur eine Glasstemperatur gefunden, die zwischen den Tg's der jeweiligen Blendpartner liegt. Daraus ist zu schließen, dass die Blends über den ganzen untersuchten Konzentrationsbereich „makroskopisch“ mischbar sind. Für die Probe 93-4, die ein abweichendes Verhalten im Vergleich zu den anderen Proben zeigte, wurde nur eine Tg

gefunden. Hierbei ist anzumerken, dass die vermutete Polyoxazolinphase in einem deutlich kleineren Anteil als die kontinuierliche Phase vorhanden sein sollte. Deshalb dürfte eine zweite Tg nicht vorhanden sein. Der Polyoxazolingehalt jedes Blends kann über den Pfropfgrad berechnet werden. Dadurch konnte eine lineare Abhängigkeit der Tg vom Polyoxazolingehalt über die gesamten Blendproben festgestellt werden (Abb. 4-58).

4.5.2 Poly(2-ethyl-2-oxazolin)/SAN-Blends

Eine wichtige Frage, die bei dem Einsatz von Pfropfocopolymeren (G-Oxa) in der Verträglichkeitsvermittlung von Polymerblends gestellt wird ist, ob die getrennten Hauptketten und/oder Seitenketten eine ähnliche Wirksamkeit wie die Pfropfocopolymere besitzen. Da in diesem Fall die Hauptketten aus SAN bestehen, bleibt nun die Frage, ob die Seitenketten einen ähnlichen Einfluss auf den Blend wie auf die Pfropfocopolymere haben. Aus diesem Grund wurde das rheologische Verhalten von Blends aus G-Oxa/SAN mit dem von SAN/Poly(2-ethyl-2-oxazolin) verglichen.

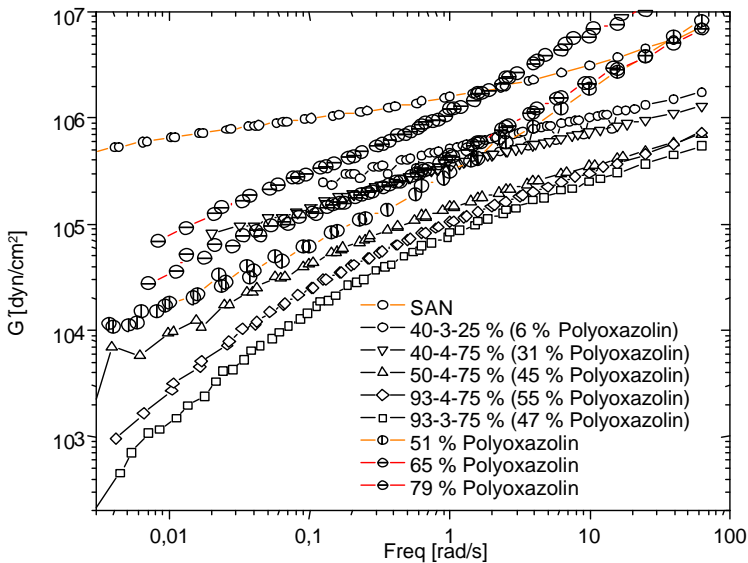


Abb. 4-59: Speichermodul vs. Frequenz für Blends aus SAN/Pfropfocopolymer und SAN/Polyoxazolin

In Abbildung 4-59 sind die Speichermoduli der G-Oxa/SAN- und SAN/Polyoxazolin-Blends dargestellt. Für die Pfcopolymere wurde der Anteil an Polyoxazolin in der Seitenkette berechnet. Die linearen Polyoxazolinblends zeigen ein eindeutig abweichendes Verhalten gegenüber den Pfcopolymere-Blends. Bei hohen Frequenzen haben die linearen Blends eine höhere Elastizität. Der „Glas-Rubber“-Übergang ist ausgeprägter, die Terminal-Zone hat jedoch dieselbe Tendenz wie die Pfcopolymere/SAN-Blends. Es ist allerdings anzumerken, dass im Gegensatz zu den G-Oxa/SAN Blends, der Speichermodul der Proben mit steigendem Polyoxazolinanteil zunimmt. Andererseits haben erst größere Anteile an linearem Polyoxazolin denselben Effekt auf den Blend wie die Pfcopolymere.

4.5.3 Rheologische Untersuchung der Polyamid-6/G-Oxa- und Polyamid-6/SAN/G-Oxa-Blends

Nach der Untersuchung des Verhaltens von SAN/G-Oxa Blends wurden Polyamid/G-Oxa-Blends rheologisch charakterisiert. Dafür wurden 15 Lösungsblends aus 50 % Polyamid und 50 % G-Oxa-Copolymer hergestellt und unter denselben Bedingungen wie die SAN/G-Oxa-Blends gemessen. Allerdings traten aufgrund des hohen Schmelzpunkts des kristallinen Anteils an Polyamids (220 °C) Probleme während der Messung dieser Proben auf. Messungen bei höheren Temperaturen konnten nicht durchgeführt werden, da sich die Probe bei Kontakt mit Luft zersetzte. Aus diesem Grund wurden zuerst Blends aus Polyamid mit zunehmenden Anteil an SAN (25 %, 50 %, 60 %, 75 % und 90 %) hergestellt, um einen Konzentrationsbereich zu finden, in dem die rheologischen Eigenschaften des SAN's überwiegen, aber gleichzeitig auch der Einfluss des Polyamids untersucht werden kann.

4.5.4 PA-6/SAN-Blends

In Abbildung 4-60 ist der Speichermodul von PA-6/SAN-Blends bei verschiedenen Zusammensetzungen dargestellt. Es kann festgestellt werden, dass bis zu einem Anteil von 25 % PA-6 in den Kurven drei Zonen (Glasübergangsbereich, Plateaubereich und Terminal-Zone) zu unterscheiden sind. Das bedeutet, dass sich die Proben wie eine echte viskoelastische Polymerschmelze verhalten. Die Probe mit 40 % PA-6 zeigt einen mit der Frequenz steigenden Speichermodul, während die reine PA-6-Probe keine Änderung mit der Frequenz unter diesen Messbedingungen aufweist. Die Proben mit 10 % und 25 % PA-6 zeigen keinen großen Unterschied im Vergleich zu SAN. Allerdings ist anzumerken, dass sich der Plateaubereich mit einem zunehmenden Polyamidanteil bis zu niedrigen Frequenzen verlängert. Bei der Probe mit

40 % PA-6 ist die Terminal-Zone nicht mehr vorhanden. Der ungeschmolzene Polyamidanteil kann als ein inerte Bestandteil betrachtet werden, der als eine Art von „Verstärker“ oder „Füller“ wirkt. Mit zunehmenden Gehalt an PA-6 wird der Blend fester. Dieser Effekt wird bei niedrigen Frequenzen deutlich. Die Relaxationszeiten werden immer länger und deshalb steigt die Viskosität. Im Gegensatz dazu macht sich bei der Probe mit 25 % PA-6 bemerkbar, dass die elastischen Eigenschaften der Proben unverändert bleiben, d. h., dass sich bis zu dieser Konzentration eine „Schmelzmatrix“ bildet, deren Beweglichkeit beibehalten wird. Abbildung 4–61 verdeutlicht dieses Verhalten. In dieser Arbeit sollen deshalb nur Blends mit Gehalten bis zu 40 % PA-6 diskutiert werden.

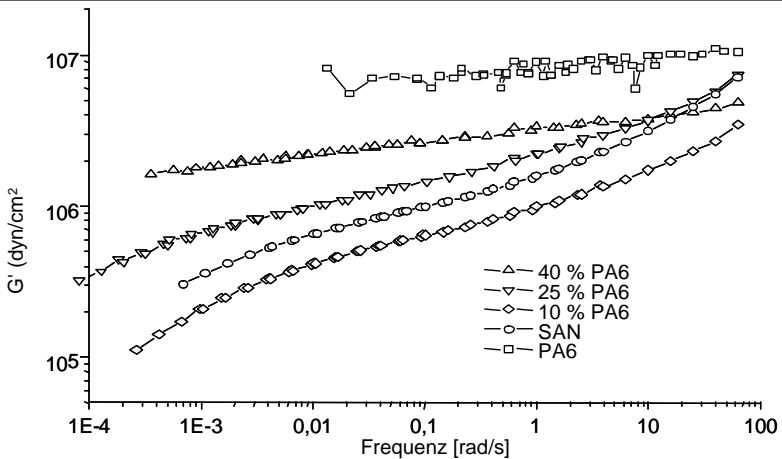
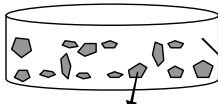


Abb. 4-60: Speichermodul vs. Frequenz für Polyamid 6/SAN-Blends

Bei 10 % PA-6 überwiegen die SAN-Eigenschaften

Bei 25 % PA-6 werden die Fließeigenschaften von SAN verändert.

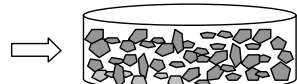
Ab 40 % PA-6 wird die viskoelastische Matrix zerstört.



PA-6 kristalliner Anteil
(Schmelztemp. 220°C)



SAN + PA-6 amorpher
Anteil (T_g 110-120 °C)



viele ungeschmolzene
Partikel

Abb. 4-61: Vorgeschlagenes Verhalten der PA-6/SAN Blends bei 125 °C

4.5.5 SAN/Polyamid Blends mit 10 % G-Oxa

Der Zusatz von Pfpfcopolymeren zu PA-6/SAN Blends wurde untersucht. Dafür wurden 10 % G-Oxa mit 93 Seitenketten pro Kette (Gruppe III) zu diesen Blends gegeben. Der Effekt des G-Oxa auf die Rheologie der Blends wurde mit den Ergebnissen der vorher untersuchten binären Blends verglichen (Abb. 4-62). Blends mit 40 % PA-6 zeigen eine Senkung des Speichermoduls über den ganzen gemessenen Frequenzbereich. Es gibt aber keine deutliche Änderung in der Steigung der Kurven, denn hier ist der PA-6-Gehalt noch zu hoch, um vernünftige Messungen durchzuführen. Bei 10 % PA-6 ist eine Senkung des Speichermoduls bei niedrigen Frequenzen vorhanden. Bei 25 % PA-6 wird diese Senkung deutlicher. Es ist anzumerken, dass bei den SAN/G-Oxa Copolymeren erst ab 50 % G-Oxa deutliche Änderungen in der Rheologie der Blends festgestellt wurden, was für starke Wechselwirkungen zwischen dem G-Oxa und dem Polyamid spricht.

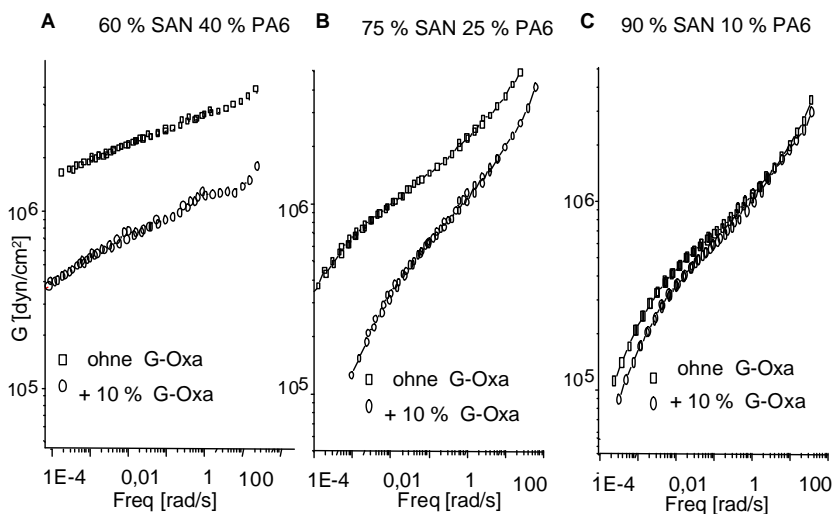


Abb. 4-62: Speichermodul vs. Frequenz für verschiedene PA-6/SAN Blends mit und ohne Pfpfcopolymer

In Abbildung 4-63 sind die Kurven des Tangens d des Blends über die Temperatur mit und ohne G-Oxa dargestellt. Jeder Blend zeigt einen einzigen Tg-Wert, denn der Glasübergang von SAN und der amorphe Anteil von Polyamid liegen beide bei ca. 110-125 °C und können nicht vom Messgerät aufgelöst werden. Die Proben mit 10 % und 25 % PA-6 ohne

Pfropfcopolymer zeigen ein klares Maximum bei 120 °C. Im Gegensatz dazu zeigt die Probe mit 40 % eine breitere Bande mit einem Maximum bei 112 °C und einer Schulter bei 120 °C. Das bedeutet, dass Unterschiede in der Mischbarkeit der Blends für die verschiedenen Zusammensetzungen vorhanden sind. Bei einem Zusatz von 10 % Pfropfcopolymer zeigen alle Proben mit 10 % und 25 % PA-6 dasselbe Maximum bei 120 °C. Die Blends mit 40 % PA-6 zeigen bei zunehmendem Pfropfcopolymergehalt eine Änderung in der Tg. Bei 10 % Pfropfcopolymer deutet sich eine Schulter in der Kurve bei 110 °C an. Bei 20 % und 30 % Zusatz an G-Oxa ist diese Schulter nicht mehr vorhanden, so dass sich das Maximum zu 120 °C verschiebt. Dieses Verhalten spricht für eine eindeutige Verträglichkeitsvermittlung.

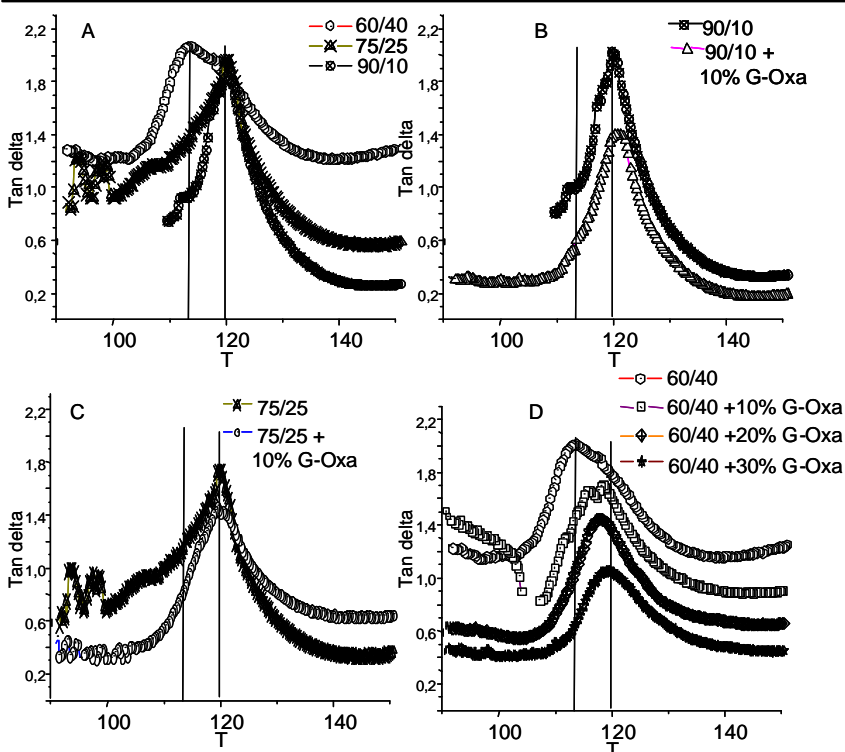


Abb. 4-63: $\tan \delta$ vs. Temperatur für verschiedene SAN/PA-6 Blends mit und ohne Propfcopolymer; A: Blends ohne G-Oxa, B: Blends mit 10 % PA-6; C: Blends mit 25 % PA-6; D: Blends mit 40 % PA-6

Keine Änderung im Verhalten des $\tan \delta$ für die Proben mit 10 % und 25 % PA-6 bedeutet nicht, dass keine Effekte vorhanden sind. In der Untersuchung des Speichermoduls der Proben wurde ein Wirkung des Propfcopolymers auf den Blend festgestellt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Untersuchung des $\tan \delta$ mehr von der Konzentration abhängt als die Untersuchung des Speichermoduls. Deshalb bemerkt man einen Einfluß des Ppropfcopolymers erst ab 40 % PA-6. Im Gegensatz dazu wird die Qualität der Untersuchung des Speichermoduls verringert aufgrund des kristallinen Anteils an PA-6 und daher sind keine Effekte des Ppropfcopolymers auf die Probe mit 40 % PA-6 sichtbar.

Mit der DSC konnte das Verhalten des kristallinen Anteils des Polyamids untersucht werden. Das Schmelzen der Mikrokristalle wird als Maximum in der DSC-Kurve gezeigt (Abb. 4-64). Es wurde eine Schulter und/oder eine Verschiebung in der Schmelztemperatur des kristallinen Anteils des Polyamids festgestellt. Um die Unterschiede zwischen den Proben deutlicher zu machen, wurden die Kurven differenziert (Abb. 4-65). Die Ergebnisse zeigen, dass bei den Blends mit G-Oxa der Schmelzpunkt des Polyamids zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird, was ein deutliches Indiz für Wechselwirkungen zwischen dem Ppropfcopolymeren und diesen Kristallen ist. Dieses Verhalten ist für verträgliche Polychloroprenblends bekannt, bei denen der Kristallisationsgrad von Polychloropren durch Wechselwirkungen mit dem Blendpartner gesenkt wurde [271].

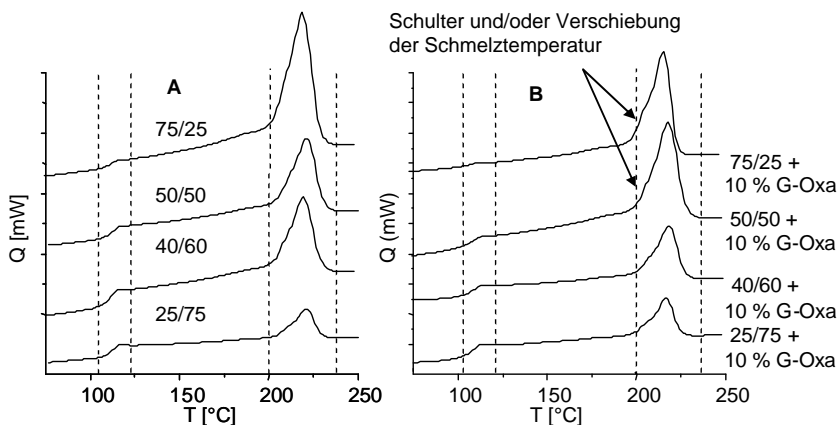


Abb. 4-64: DSC-Daten von PA-6/SAN-Blends mit (B) und ohne (A) Ppropfcopolymer

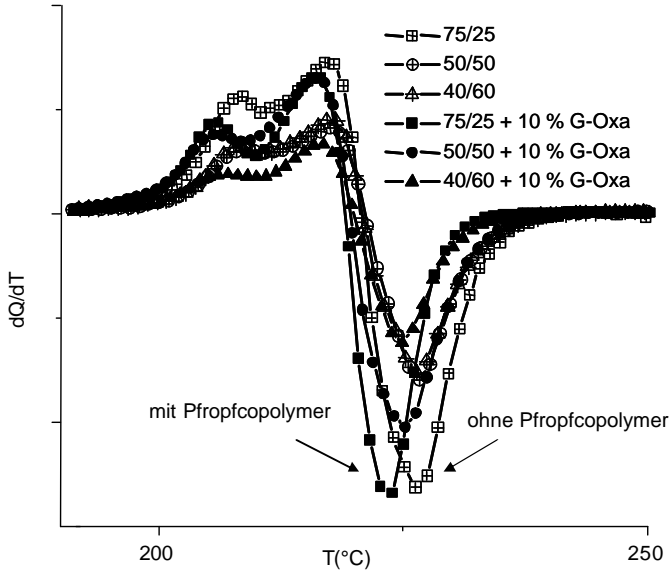


Abb. 4-65: Erste Ableitung von den DSC-Daten von PA-6/SAN Blends mit und ohne Pfpfocopolymer

4.5.6 Fazit

Die Anwendbarkeit der Pfpfocopolymere bei der Verträglichkeitsvermittlung von PA-6/SAN-Blends wurde untersucht. Die Pfpfocopolymere weisen eine gute Mischbarkeit mit SAN auf. Messprobleme haben die Untersuchung von PA-6/G-Oxa Blends erschwert. Allerdings konnte bei der rheologischen Charakterisierung von PA-6/SAN/G-Oxa Blends mit dem Zusatz von kleinen Anteilen an Pfpfocopolymer eine Verbesserung der Mischbarkeit der Blends festgestellt werden. Kleine Änderungen in der Schmelztemperatur des kristallinen Anteils des Polyamids sprechen ebenfalls für einen positiven Einfluss der Pfpfocopolymere.

4.6 Pfpfung von 2-Oxazolinen auf PAN Oberflchen

Lineare Polyethylenimine, die Hydrolysederivate von Poly-2-oxazolin, knnen Schwermetalle in wssriger Lsung komplexieren. Dieses Phnomen wird heutzutage benutzt, um Mikrofiltrationstrennverfahren zu entwickeln [272-274]. Die Schwermetalle werden dabei komplexiert und danach die Lsung durch eine Membran filtriert. Durch Anbindung der Polyethylenimine an eine Polymermembran wre es mglich, Membranen fr die selektive Trennung von solchen Kationen zu entwickeln.

Eine der interessantesten potenziellen Anwendungen von Polyoxazolin findet sich im Medizinbereich. Poly-2-methyl-2-oxazolin und seine Hydrolysederivate haben die Besonderheit eine hohe Biokompatibilitt zu besitzen [275-277]. Das bedeutet, dass das Immunsystem keine Abwehrreaktionen gegen das Vorhandensein von solchen Polymeren unternimmt. Aus diesem Grund sind Untersuchungen ber die Einsetzbarkeit von Polyoxazolin in der kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen durchgefhr worden. Andere Anwendungsmglichkeiten liegen in der Herstellung von Substraten oder Membranen fr die Trennung oder die Immobilisierung von Biomoleklen [278]. Da Polyoxazoline wasserlsllich sind, ist die Fixierung an ein stabiles Material ntig.

Polyacrylnitril eignet sich wegen seiner chemischen Bestndigkeit gut als Substrat fr die Chemisorption von Polyoxazolin [279, 280]. Aus diesem Grund erweist sich die Pfpfung von 2-Oxazolin auf PAN-Oberflchen als eine interessante Methode zur Herstellung von biokompatiblen Substraten oder Membranen fr die Trennung von Schwermetallen. Allerdings ist die Einfhrung von 2-Oxazolinstrukturen in Copolymere mit hohem Acrylnitrilgehalt, wie in Abschnitt 4.1 gezeigt wurde, in Lsung oder in der Schmelze nicht mglich. In diesem Fall finden Cyclisierungs- und Vernetzungsreaktionen statt (Abb. 4-66).

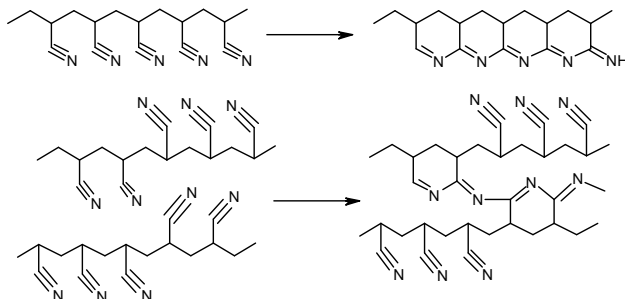


Abb. 4-66: Cyclisierungs- und Vernetzungsreaktionen von PAN

4.6.1 Pfpfropfung auf SAN- und PAN-gepfropften Folien

Mit dem Ziel, basische Gruppen auf eine chemisch beständige Membran einzuführen, wurden Styrol und Acrylnitril auf eine fluoridierte Folie durch strahlungsinduziertes Pfpfropfen copolymerisiert (diese Methode ist ein Forschungsschwerpunkt in unserem Arbeitskreis) [281, 282]. Zusätzlich wurden durch polymeranaloge Umsetzungen mit o-Aminophenol Benzoxazolstrukturen auf der Folie erzeugt. Es konnte festgestellt werden, dass auch bei höheren AN-Gehalten (>70 mol%) die Modifizierung erfolgreich war. Dies ist ein unerwartetes Ergebnis; deswegen wurde bei weiteren Versuchen die Modifizierung nicht auf SAN- sondern auf PAN-gepfropften Membranen durchgeführt (Abb. 4-67 und 4-68).

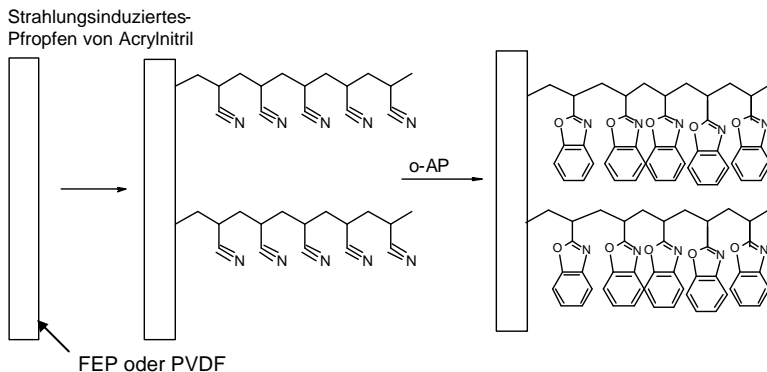


Abb. 4-67: Einführung von Benzoxazolstrukturen auf fluoridierten Folien

Die Frage, warum die Einführung der Oxazolinstruktur auf PAN-Folien funktioniert, ist schwer zu beantworten. Dieses Verhalten liegt vermutlich an der Mikrostruktur des PAN und an sterischen Faktoren. Bei hohen Temperaturen (>200 °C) laufen die Cyclisierungsreaktionen von PAN schnell ab. PAN wird als „unsmelzbar“ bezeichnet, deswegen ist die Herstellung von PAN Fasern durch das Schmelzspinn-Verfahren nicht möglich [256, 257]. Um die sogenannten Acrylfasern herzustellen, wird Acrylnitril mit bis zu 15 Masse% Methyl- oder Butylacrylat copolymerisiert. Auch um „spinnbare“ AN-Fasern für die Herstellung von Kohlefasern zu erzeugen, werden bis zu 5 Masse% Acrylsäure mit dem AN copolymerisiert. Durch den Einfluss des Comonomeren wird die parakristalline Struktur von PAN zerstört und dadurch der Meltindex erhöht.

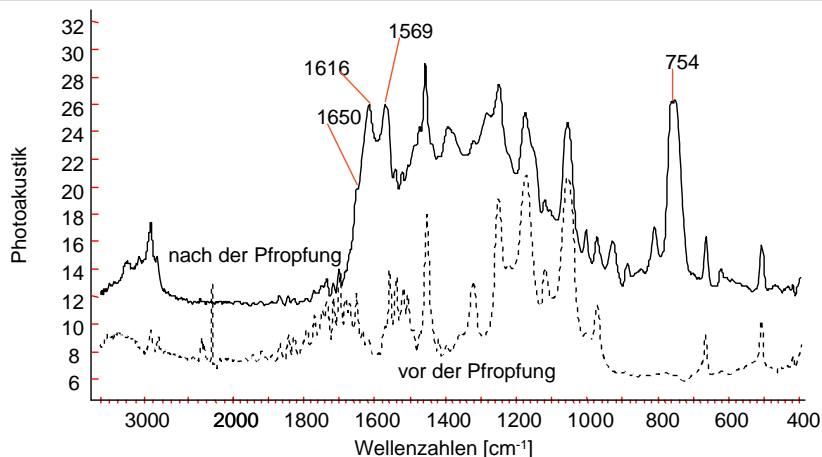


Abb. 4-68: FTIR-Spektrum einer PAN gepfpften ETFE-Folie vor und nach der Einführung von Benzoxazolstrukturen

Bei 150 °C finden die Cyclisierungsreaktionen in Lösung mit einem Katalysator (wie DBTO oder Zinkacetat) in wenigen Minuten statt. Weitere Versuche zeigen, dass im Gegensatz dazu, in AEPD suspendierte PAN-Partikel nach 2 Stunden bei derselben Temperatur und mit demselben Katalysator keine Vernetzungsreaktionen eingehen. Eine Erklärung dafür ist, dass die Cyclisierungsreaktionen eine gewisse Mobilität der Ketten voraussetzen und sie deshalb bei dieser Temperatur in der Festphase ziemlich langsam ablaufen. Es ist auch anzumerken, dass während PAN in AEPD sich nicht löst und bei 150 °C langsam reagiert, die Reaktion mit Aminoethanol schon ab 110 °C in wenigen Minuten abläuft. Dieser große Unterschied in der Reaktivität kann nur an den unterschiedlichen Löslichkeiten von PAN in den beiden Aminoalkoholen liegen.

Nach der erfolgreichen Einführung von Benzoxazolstrukturen auf PAN-gepfpften, fluorierten Folien kam die Idee, die Pfpfung von 2-Ethyl-2-oxazolin auf AEPD modifizierten Folien durchzuführen. Dafür wurden die Folien nach dem strahlungsinduzierten Pfpfen von PAN mit AEPD in Dichlorbenzol und mit DBTO als Katalysator versetzt. Eine erfolgreiche Pfpfung wurde mit der FTIR-Spektroskopie und mit der thermogravimetrischen Analyse nachgewiesen. Die Bestimmung des Pfpfgrades durch die Elementaranalyse war dagegen nicht möglich, denn bei fluorierten Materialien ist die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes nicht durchführbar (Abb. 4-69). Mit der Einführung von 2-Oxazolin- und Poly-2-oxazolin-Strukturen auf fluorierten Folien  r ffnet sich der Weg zu Membranen mit reaktiven und biokompatiblen Gruppen.

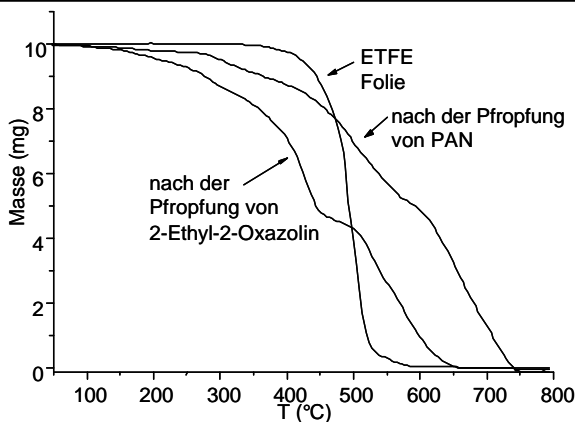


Abb. 4-69: TGA von den Produkten der Pfropfung von 2-Ethyl-2-oxazolin auf eine fluorierte Folie

4.6.2 Pfropfung auf PAN-Partikeln

Um die Pfropfung eingehender untersuchen zu können, wurden weitere Versuche mit PAN-Partikeln durchgeführt. Da die Reaktion auf der Oberfläche abläuft, ist es vorteilhaft die gesamte Oberfläche zu erhöhen. Aus diesem Grund wurde ein PAN Pulver (150.000 g/mol) von einer mittleren Partikelgröße von 10 nm (bestimmt durch dynamische Lichtstreuung) eingesetzt.

Mit Hilfe der Sauerstoffbestimmung konnte der Umsatz der Reaktion mit AEPD bestimmt werden (Tabelle 4-11). Es ist anzumerken, dass die erhaltenen Umsätze für eine Reaktion, die nur auf der Oberfläche ablaufen soll, zu hoch sind. Das lässt vermuten, dass der Aminoalkohol in die Partikel eindringt und deswegen die Reaktion auch im Inneren des Partikels stattfindet. Andererseits ist es auch möglich, dass der Aminoalkohol im Inneren des Partikels eingeschlossen bleibt, was die Ergebnisse verfälscht.

Die Cyclisierungs- und Nebenreaktionen konnten auch mit dem PAN Pulver untersucht werden. Dafür wurde die Löslichkeit der Modifikate in DMF nach der Reaktion getestet. Es wurde festgestellt, dass bei 150 °C nach vier Stunden die Proben ihre Löslichkeit verlieren. Wenn die Reaktionen bei 125 °C durchgeführt werden, bleiben die Proben bis zu 5 Stunden löslich.

Tabelle 4-11: Oxazolingehalt und Umsatz nach der Reaktion von PAN mit AEPD

Zeit (h.)	% O	mmol Oxa/g PAN	Umsatz (%)
0	0	0	0
2	4,1	1,3	8
3	6,5	2,0	13
6	9,5	3,0	23
9	13,2	4,1	37
12	18,1	5,7	72

Die Pfropfung von 2-Ethyl-2-oxazolin auf die PAN-Partikel kann auch mit Hilfe des FTIR verfolgt werden (Abb. 4-70). Da hier die Masse der Pfropfäste zu klein im Vergleich zur Masse der PAN-Partikel ist, konnte kein eindeutiger Unterschied in der Stickstoff- oder Sauerstoffbestimmung festgestellt werden.

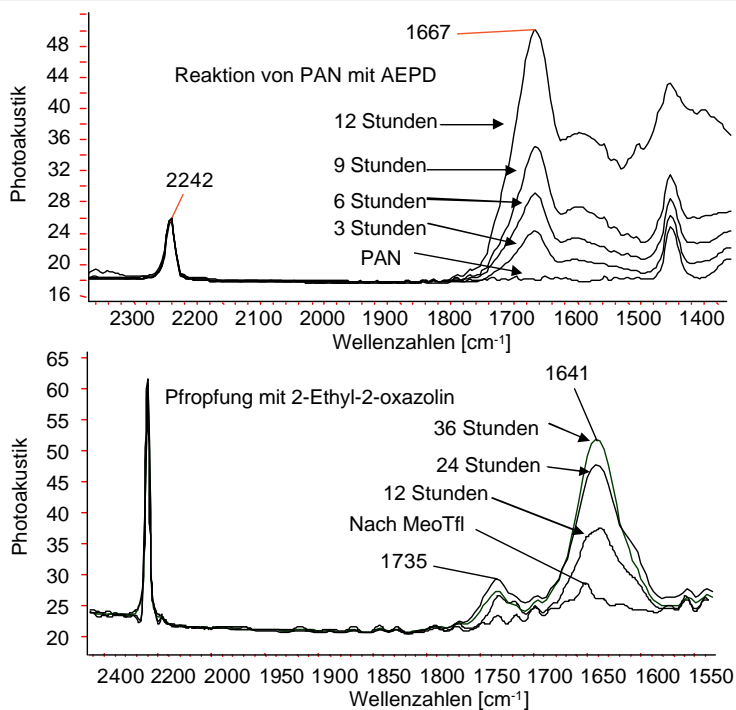


Abb. 4-70: FTIR-Spektren der Produkte der Reaktion von PAN mit AEPD und nach der Pfropfung von 2-Ethyl-2-oxazolin

4.6.3 Pfropfung auf dünnen PAN-Schichten

Um das Umsatz-Zeit Verhalten der Pfropfung auf einer Oberfläche zu verfolgen, sind alternative Analysemethoden erforderlich [283-287]. Deswegen wurde die Pfropfung von 2-Ethyl-2-oxazolin auf einen mit PAN beschichteten Goldsubstrat durchgeführt. Danach wurden die Oberflächen mit unterschiedlichen Methoden wie der Ellipsometrie, der Kontaktwinkelbestimmung und mit Hilfe einer Schwingquarzmikrowaage untersucht (Abb. 4-71).

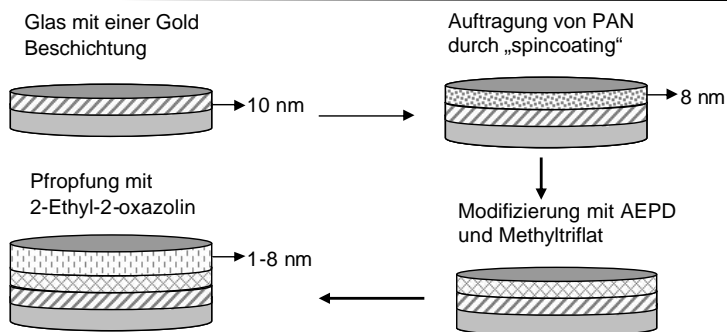


Abb. 4-71: Pfropfung von 2-Ethyl-2-oxazolin auf einem Goldsubstrat

Mit Hilfe der Ellipsometrie konnte die Dicke der Polymerschicht im Verlauf der Reaktionszeit gemessen werden. Dies ist eine indirekte Bestimmung des Umsatz-Zeit-Verhaltens der Pfropfreaktion. In Abbildung 4-72 sind die gemessenen Schichtdicken nach verschiedenen Reaktionszeiten dargestellt. Es zeigt sich, dass die Schichtdicke mit der Reaktionszeit wächst.

Die Bestimmung des Kontaktwinkels bietet auch die Möglichkeit, den Bedeckungsgrad an Poly-2-ethyl-2-oxazolin zu untersuchen. Da Poly-2-ethyl-2-oxazolin hydrophiler ist als PAN, sollte die Hydrophilie der Oberfläche mit zunehmender Reaktionszeit steigen. Der Kontaktwinkel nimmt mit der Reaktionszeit zu, ohne einen konstanten Wert zu erreichen. Dies bedeutet, dass nach 72 Stunden die Oberfläche noch nicht vollständig von Polyoxazolinketten belegt ist. (Abb. 4-73)

Eine andere Methode zur Bestimmung der Schichtdicke ist die Schwingquarzmikrowaage. Damit wurde eine Schichtdicke von 3 nm nach sechs Stunden Reaktionszeit nachgewiesen. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den Ellipsometriemessungen.

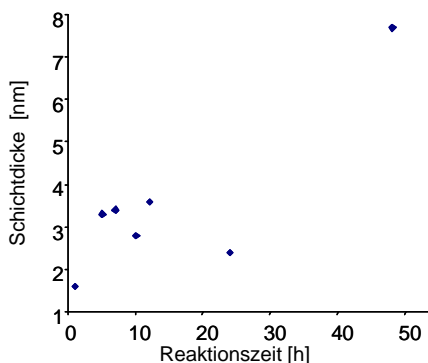


Abb. 4-72: Änderung in der dicke der Polymerschicht mit der Reaktionszeit bei der Pfropfung von 2-Etyhl-2-oxazolin auf PAN

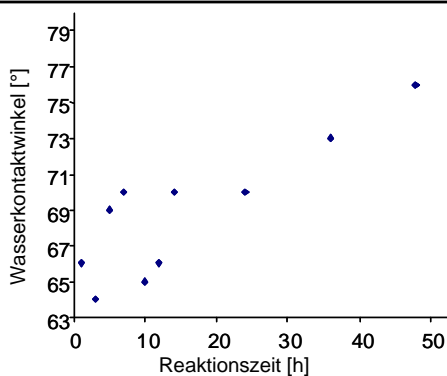


Abb. 4-73: Kontaktwinkelmessungen auf der modifizierten Oberflächen

4.6.4 Fazit

Die Pfropfpolymerisation von 2-Oxazolinen auf PAN Substrate wurde erfolgreich durchgeführt. Es wurden Schichtdicken von bis zu 8 nm nachgewiesen. Somit eröffnet sich die Möglichkeit der Herstellung von biokompatiblen hydrophoben Substraten oder Membranen für die Komplexierung von Schwermetallen. Weitere Untersuchungen in dieser Hinsicht werden zur Zeit im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Aspekte der Reaktivität von oxazolinhaltigen Copolymeren untersucht. Dadurch wurde eine neue Methode zur Pffropfung von Acrylnitrilcopolymeren mit 2-Oxazolinen entwickelt. Die entstandenen Pffropfcopolymere wurden chemisch und rheologisch untersucht. Die erzeugten Produkte können vielfältige Anwendungen finden, wie z. B. bei der kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen oder bei der Kompatibilisierung von Polymerblends.

Um den Einfluss des Comonomers auf die Reaktion festzustellen, wurde die Reaktion von verschiedenen Acrylnitrilcopolymeren mit 2-Aminoalkoholen zur Erzeugung von 2-Oxazolinen untersucht. Dafür wurde Acrylnitril mit Styrol, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat und N-Vinylcarbazol copolymerisiert und anschließend mit Aminoethylpropandiol (AEPD) bzw. o-Aminophenol umgesetzt. Als Katalysatoren wurden Dibutylzinnoxid und Zinkacetat verwendet. Die Ergebnisse zeigen, dass im Gegensatz zu der Reaktion von Polyacrylnitril mit 2-Aminoalkoholen, wo die benachbarten Nitrilgruppen eine Aktivierung der Nitrilgruppen verursachen, die untersuchten Copolymere keine Effekte außer der erwarteten sterischen Hinderung bewirken.

Die Reaktivität der oxazolinhaltigen Copolymere mit unterschiedlichen Elektrophilen wurde untersucht. Bei den meisten Reaktionen kommt es zu einer Ringöffnung, wobei die Temperatur und die Präsenz von Wasser die Entstehung von einem Esteramid oder einem Esteramin beeinflusst. Nach diesen Untersuchungen wurde eine große Stabilität der Oxazoliniumsalze bei der Reaktion mit einer schwach nukleophilen Lewis Säure festgestellt. Die Einführung der Oxazoliniumfunktionalitäten wurde in allen untersuchten Systemen, außer an dem NVC/AN-Copolymer-System erfolgreich durchgeführt. In dem letzten Fall wurde die Aktivierung der Oxazolingruppe durch eine Reaktion der Lewis Säure mit dem Comonomer gehemmt.

Es wurde nachgewiesen, dass Copolymere mit Oxazoliniumsalz-Gruppen in der Seitenkette in der Propfpolymerisation von 2-Oxazolinen als Makroinitiatoren dienen. Dazu wurden 2-Methyl-, 2-Ethyl- und 2-Phenyl-2-oxazoline eingesetzt. In allen drei Fällen wurde die Pffropfcopolymerisation erfolgreich durchgeführt, wobei große Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt wurden. Grund dafür ist die unterschiedliche Reaktivität der Monomere. Aus den Ergebnissen der Pffropfpolymerisationen mit unterschiedlichen

Monomerkonzentrationen wurde abgeleitet, dass ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer 50 %igen Oxazolinlösung in Dichlorethan auftritt. Andere Reaktionsparameter wie der Einfluss des Lösungsmittels, die Reaktionszeit, die Anzahl an Initiierungsplätzen auf der Hauptkette und der Substitutionsgrad des Oxazolinringes wurden untersucht und optimiert. Es wurde gezeigt, dass es möglich ist, durch die Ermittlung geeigneter Reaktionsparameter die Anzahl und die Länge der Pfpfäste in Pfpfcpolymeren aus verschiedenen kommerziellen und im Labor erzeugten Acrylnitrilcopolymeren zu kontrollieren.

Die Pfpfung von anderen Heterocyclen, die in der kationischen Ringöffnungspolymerisation einsetzbar sind, wurde erfolglos untersucht. Cyclische Ether wie THF und 1,3,5-Trioxan, β -Butyrolacton und Cyclohexenoxid wurden eingesetzt. Auch die Effektivität von verschiedenen Gegenionen wie Bortrifluorid, Silberhexafluoroantimonat und Pentachloroantimonat wurde geprüft. Weiterhin wurde versucht, die Initiierbarkeit der Oxazoliniumsalze durch verschiedene Substitutionen an dem Kohlenstoffatomen in 4. und 5. Position zu beeinflussen. Alle Versuche zeigten, dass die Stabilität der Oxazoliniumsalze nur von stark nukleophilen Verbindungen wie 2-Oxazolin angreifbar sind. Schließlich wurde versucht, durch Anwendung von reaktiven, cyclischen Iminoethern wie Oxazolonen und Benzoxazinonen die Pfpfung durchzuführen. In diesem Fall war aber die Bildung von stabilen Makroinitiatoren nicht möglich.

Mit Hilfe der Schwingungsrheologie wurden Pfpfcpolymere aus SAN-Hauptketten und Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Seitenketten charakterisiert. Es zeigt sich eine klare Abhängigkeit der rheologischen Eigenschaften von der mittleren Pfpfpenlänge, der Anzahl an Seitenketten und des Pfpfgrades der Proben. Die Produkte konnten nach ihren rheologischen Eigenschaften in vier verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Die Proben mit 53 und 93 Seitenketten pro Hauptkette und mittleren Pfpflängen von bis zu 43 Monomereinheiten zeigten sich als die geeignetsten für die Blendkompatibilisierung. Dies liegt an ihrer Morphologie, ihrer geringen Fließaktivierungsenergie und ihrem viskosen Verhalten. Die Proben mit höheren Pfpfgraden bzw. Seitenkettenlängen und einer größeren Anzahl von Seitenketten zeigen einen anderen Relaxationsmechanismus, der der Bildung einer Polyoxazolin-Phase zugeordnet werden kann.

Die Anwendbarkeit der Pfpfcpolymere bei der Verträglichkeitsvermittlung von PA-6/SAN Blends wurde ebenfalls rheologisch untersucht. Die Pfpfcpolymere weisen eine gute Mischbarkeit mit SAN auf. Messprobleme haben die Untersuchung von PA-6/G-Oxa-Blends erschwert; allerdings konnte bei der rheologischen Charakterisierung von PA-6/SAN/G-Oxa-Blends mit dem Zusatz von kleinen Anteilen an Pfpfcpolymeren eine Verbesserung der

Mischbarkeit der Blends festgestellt werden. Kleine Verschiebungen in der Schmelztemperatur des kristallinen Anteils des Polyamids sprechen auch für einen positiven Einfluss der Pfpfocopolymere.

Mit der entwickelten Methode konnte die Pfpfopolymerisation von 2-Oxazolinen auf PAN-Substrate (Folien und dünne Schichten) erfolgreich durchgeführt werden. Es wurden Schichtdicken von bis zu 8 nm nachgewiesen. Somit bietet sich eine Möglichkeit zur Herstellung von biokompatiblen hydrophilen Substraten oder Membranen für die Trennung oder die Immobilisierung von Biomolekülen. Andere Anwendungen, wie die Herstellung von Membranen für die Komplexierung von Schwermetallen, sind auch vorstellbar.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Synthesemöglichkeiten von an Polymer gebundenen substituierten 2-Oxazolinen untersucht und erweitert wurden. Mit der verwendeten Methode ist eine einfache Synthese von Pfpfocopolymeren mit definierten Zusammensetzungen und Eigenschaften möglich.

6 Summary

Cationic grafting from copolymers containing oxazoline groups

In this work different aspects of the reactivity of copolymers that contain substituted pendant 2-oxazoline groups were studied and a new method for the grafting of 2-oxazolines from such copolymers was developed. A chemical and rheological characterization of the obtained grafted copolymers was carried out. These compounds can find many different applications like controlled release of drugs, synthesis of biocompatible membranes, use as non-ionic surfactants or in the compatibilization of immiscible polymer blends. The later application was explored in this work.

The reaction of different acrylonitrile copolymers with aminoalcohols for the production of pendant 2-oxazolines attached to the polymer chain was studied in order to establish the influence of the comonomer in the reaction. Therefore acrylonitrile was copolymerized with different monomers (styrene, methyl methacrylate, butyl methacrylate and N-vinylcarbazole) and subsequently reacted with aminoethyl propanediol (AEPD) or with o-aminophenol. Dibutyl tin oxide and zinc acetate were used as catalysts. The results show that contrary to the reaction of polyacrylonitrile with aminoethanol, in the studied cases no effect apart from the expected steric hindrance is present during the reaction.

The reactivity of the copolymers containing oxazoline groups with different electrophilic species was studied. In most cases the reaction leads to a ring opening in which a notorious influence of the temperature and the presence of water were observed. Depending on the reaction conditions the final product was an esteramide or an esteramine. It was also found that in certain cases the ring has an enormous stability, especially with low nucleophilic Lewis acids leading to the formation of oxazolinium salts. The formation of these salts was demonstrated in all the prepared copolymers with the exception of N-vinylcarbazole copolymer in which a side reaction of the comonomer was detected.

After an activation step with methyl triflate, the obtained copolymers with pendant oxazolinium salts were used as macroinitiators for grafting of 2-oxazolines. Graft copolymers with 2-methyl, 2-ethyl and 2-phenyl 2-oxazolines were obtained and a remarkable difference between the grafting velocities of the three monomers was observed. The influence of different reaction

parameters like temperature, time, monomer concentration and solvents was studied and optimized. The use of pendant 2-oxazolines with different substitutions in the 4th position as well as macroinitiators with different oxazoline contents was also studied. It was demonstrated that varying the reaction conditions number and length of the side chains could be controlled in a wide extent.

The grafting of other heterocycles that are capable of being polymerized by a cationic ring opening polymerization mechanism was studied with negative results due to the low nucleophilicity of those monomers which were not able to react with the oxazolinium salt in order to start the polymerization. Cyclic ethers like THF and 1,3,5-trioxane, β -butyrolactone and cyclohexene oxide were used for this purpose. Different co-initiators like boron trifluoride, methyl triflate, silver hexafluoro antimonate and pentachloro antimonate as well as silver perchlorate were tested. Finally, the use of different substituted pendant 2-oxazolines and of oxazolones and benzoxazinones were studied. In the two last cases the formation of a stable macroinitiator was not possible.

An oscillatory shear rheology analysis was performed on poly(2-ethyl-2-oxazoline-*graft*-styrene-acrylonitrile) copolymers. The rheological properties of the samples (storage modulus, loss modulus and complex viscosity) show a marked dependence on the length and the number of the grafts on the main chain. The samples could be divided in four different groups according to their rheological behaviour. Samples with 53 and 93 side chains (on a 80.000 g/mol backbone) and with a mean graft length of up to 43 monomer units due to its morphology and low flow-activation energy show the better properties for being used as blend compatibilizers. In samples with a higher grafting degree a phase separation leading to the formation of a continuous phase of poly-2-ethyl oxazoline was detected.

The use of the developed graft copolymers as compatibilizers of blends of poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) and polyamide 6 (PA-6) were studied. The graft copolymers show a good compatibility with SAN. Compatibility with PA-6 could not be established due to difficulties with the analysis of samples with a big PA-6 content. However, a rheological characterization of SAN/PA-6/graft copolymers was possible and an improvement in the compatibility of the blend with small additions of the graft copolymer was demonstrated. An interaction of the graft copolymer with the crystalline portion of the PA-6 could be also established.

The developed grafting method could be applied on the modification of polyacrylonitrile (PAN) substrates like membranes and thin films, also. Film thicknesses of up to 8 nm were measured. These results open the possibility for the synthesis of bioactive hydrophilic substrates or of membranes for complexation of heavy metals.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Andreasch, R. *Monatsh Chem.*, 5,33-46, (1884)
- [2] Gabriel, S. *Chem. Ber.* 22, 1139-1154, (1889)
- [3] Wiley, R.H & Bennett, L.L. *Chem. Rew.* 44, 447-76, (1949)
- [4] Seeliger, W., Aufderhaar, E., Dieppers, W., Feinauer, R., Nehring, R. Their, W., Hellman, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 5 (10) 875-888, (1966)
- [5] Seeliger, W., Aufderhaar, E., Dieppers, W., Feinauer, R., Nehring, R. Their, W., Hellman, H. *Angew. Chem.* 78 (20) 913-952, (1966)
- [6] Frump, J.A. *Chem. Rew.* 71, 483-505 (1971)
- [7] Saegusa, T. & Kobayashi, S. „Macromolecular Science“ International Review of Science, Physical Chemistry Series 2, vol 8. London. 153-190 Chapter 4 (1975)
- [8] Meyer, A.I. & Mihelich E.D. *Angew. Chem.* 88,321-332, (1976)
- [9] Meyer, A.I. & Mihelich E.D. *Angew. Chem. Int.Ed.* 15, 270, (1976)
- [10] Saegusa, T. & Kobayashi, S., „Encyclopedia of Polymer Science and Technology“. New York Wiley. 1, 220-237, (1976)
- [11] Kobayashi, S. & Saegusa, T. „Ring - opening polymerization“ Essex, U.K. 2, Chapter 11, (1984)
- [12] Kobayashi, S. & Saegusa, T. „Encyclopedia of Polymer Science and Technology“. New York Wiley. 4, 525, (1986)
- [13] Kobayashi, S. *Prog Polym Sci*, 15, 751 (1990)
- [14] Chujo, Y. & Saegusa, T. „Ring - opening polymerization“ München, Hanser. 239 (1993)
- [15] Aoi K. Okada, M, *Prog Polym Sci*, 21, 151-308 (1996)
- [16] Chujo, Y. & Saegusa, T. „Encyclopedia of Polymer Science and technology“. New York Wiley, 14, 622-647, (1988)
- [17] Dworak, A., Trzebidcka, B. & Walach, W. “The polymeric material encyclopedia” Boca Raton, FL: CRC Press (1996)
- [18] Cornforth, J. W. in *Heterocyclic Compounds* (Hrsg.: R.C. Elderfield). Wiley, New York, Band 5, 298-417 (1957)
- [19] D. Haidukewych, A. I. Meyers, *Tetrahedron Lett.* 30, 3031-3034 (1972)
- [20] Meyer, A.I. *Acc. Chem. Res.* 11,375-381, (1978)
- [21] Allen, J., Dawson, C., Frost, G., Williams, S. & Coote, J. *Tetrahedron* 50, 779-808, (1994)
- [22] Meyer, A.I., Schmidt, W. & McKennon, M. *Synthesis*, 250, (1993)
- [23] Meyer, A.I., Whitten, C. E. “Heterocycles” 4,1687, (1976)
- [24] Schmidt, R. *Synthesis*, 333-350, (1972)
- [25] Meyers, A.I. *Pure. Appl. Chem.* 51,1255-1268, (1979)
- [26] Meyers, A.I. *Am. Chem. Soc. Sympos. Ser.* 158, 83-98, (1982)
- [27] Reuman, M., Meyers A.I. *Tetrahedron* 41, 837-860, (1985)
- [28] Culbertson, B.M. *Prog. Polym. Sci.* 27, 579-626, (2002)
- [29] Kobayashi, S., Uyama. H. *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.*, 40, 192-209, (2002)
- [30] Tomalia D. A., Sheetz D. P. *J. Polym Sci.* A4, 2253-2265, (1966)
- [31] Kagiya T., Narisawa S., Maeda T., Fukui K. *J. Polym Sci., Polymer Lett.* 4, 257-260 (1966)
- [32] Kagiya T., Narisawa S., Maeda T., Fukui K. *J. Polym Sci., Polymer Lett.* 4, 441-445. (1966)
- [33] Allied Chemical Corp. (M. H. Litt, A. Levy, T. G. Bassiri Erf.) Belg. Pat. 66828. Chem. Abstr. 1966, 65, 10689(16 Nov. 1965)
- [34] Chemische Werke Huels A. G. (W. Seeliger, Erf.), Ger. Pat. 1206585 Chem. Abstr. 1966, 64, 6783 (09 Dec. 1965)
- [35] Kobayashi, S., Igarashi, T., Moriuchi, Y. & Saegusa, T. *Macromolecules*, 19, 535-41, (1986)
- [36] Kobayashi, S., Uyama. H., Ihara, E. & Saegusa, T. *Macromolecules*, 23, 1586-89, (1990)
- [37] Kobayashi, S., Uyama. H., De Rieng, L. & Saegusa, T. *Macromolecules*, 23, 5075-78, (1990)

- [38] Hiert *et al.* U.S Patent 5,807,944 (Sep 15, 1998)
- [39] Cheon, S., Kim, C., Kwon, I., Chung, H. & Jeong, S. *J. Controlled Release*, 89, 437-46, (2003)
- [40] Zalipski, S., Hansen, C., Oaks, J. & Allen, T. *J. Pharmaceut. Sci.*, 85, 133-37, (1996)
- [41] Kim, C., Sang Cheon Lee, Suk Won Kang, Ick Chan Kwon, Seo Young Jeong. *J. Polym Sci: Part B, Polym Physics*, 38, 2400-2408, (2000)
- [42] Witte, H. & Seeliger, W. *Liebigs Ann. Chem.* 996, 1009, (1974)
- [43] Witte, H. & Seeliger, W. *Angew. Chem. Int Ed. Eng* 11 (4), 287-8, (1972)
- [44] Vorbrüggen H., Krolkiewicz K., *Tetrahedron Lett.* 22, 4471-4474 (1981)
- [45] Vorbrüggen H., Krolkiewicz K., *Tetrahedron* 49, 9353-9372, (1993)
- [46] Oda R., Okano M., Tokiura S., Misumi F., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 35, 1219, (1962) Chem. Abstr. 57, 12453, (1962)
- [47] Smith J. R., Norman R., Stillings M. *J. Chem. Soc. Perkin I.* 1200-1202 (1975)
- [48] Smith J.R.L., Norman, R., Stillings, M.R. *J. Chem. Soc Perkin Trans. 1*, 1200, (1975)
- [49] Allen P., Ginos J. *J. Org. Chem.* 28, 2759-2762, (1963)
- [50] Lion C., Dubois J., *Tetrahedron*, 29, 3417-3423 (1973)
- [51] Meyers A. I., Temple D., Nolen R., *J Org. Chem.*, 39, 2778-2793, (1974)
- [52] Takeda J., *J. Pharm. Soc. Japan* 426, 691-709 (1917)
- [53] Gou D., Liu Y., Chen C. *J. Org. Chem.* 58, 1287 (1993)
- [54] Hamada Y., Shibata M. Shiori T. *Tetrahedron Lett.*, 26, 6501, (1985)
- [55] Desimoni G., Faita G., Mella M. *Tetrahedron*, 52, 136-49, (1996)
- [56] Elliot M., Druiswijk E., *J. Chem. Soc., Chem Commun*, 2311, (1997)
- [57] Bunnage M., Davies S., Goodwin C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 2385, (1994)
- [58] Ardabilchi N., Fitton A., Frost J. *J. Chem Soc. Perkin Trans. I*, 539, (1979)
- [59] Langlois N., Wang H. *Synth Commun.*, 27, 3133, (1997)
- [60] Chesney A., Bryce M., Chubb R., Batsanov A. *Synthesis*, 413, (1998)
- [61] Brown T., Campbell C., Chan W., Evans J., Martin R., Stean T. *Biorg. Med. Chem. Lett.* 5, 2563, (1995)
- [62] Wipf P., Venkatraman S. *Tetrahedron Lett.*, 37, 4659, (1996)
- [63] Wuts P., Northuis J., Kwan T. *J. Org. Chem. Notes* (2000)
- [64] Ansari, M.H. & Ahmad, M. *JAOCs*. 63 (7), 908-14 (1986)
- [65] Archier-Jay D., Besbes, N., Laurent, A., Stamm, H., Tardivel, R, *Tetrahedron Lett.* 30(17), 2271, (1989)
- [66] Ark, D. U.S Patent 3,947,631 to Bayer AG, (Nov 4, 1975)
- [67] Boyd, R.N. & Hansen, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* 75, 5896, (1953)
- [68] Coppola, G. & Hardtmann, G. *Synth Commun.* 63, (1980)
- [69] Fazio, M.J. *J. Am. Chem. Soc.* 49, 25, (1984)
- [70] Johnson, P.Y. & Caldwell J.W. *J. Org. Chem.* 40, 16, (1975)
- [71] Loepky, R.N. & Cui, W. *Tetrahedron Letters* 39, 1845-1848, (1998)
- [72] Wehrmeister H. L. US Patent 3,466,309 (1969) Chem. Abstr. 101325 (1969)
- [73] Purcell R. F., US Patent 3,248,397 (1966) Chem. Abstr. 654106 (1966)
- [74] Mehta, M.B., Musso, D. & White, H. *Eur J Med Chem, Chem Ther.* 20 (5), 443-6 (1985)
- [75] Miyamoto M., Hayashizaki K., Tokumizu M., Saegusa T. *Macromolecules*, 23, 21, 4718-20, (1990)
- [76] Wehrmeister H. *J. Org. Chem.*, 27, 4418-4420, (1962)
- [77] Kashima, C. & Arai, H. *Synth Commun.* 873, (1989)
- [78] Kagiya, T., Narisawa, S., Maeda, T., & Fulki, K. *Kogyo Kagaku Zasshi*. 69, 732, (1966)
- [79] Miyamoto, M., Aoi, K., Chujo, Y., Saegusa, T. *Macromolecules*, 25, 5878, (1992)
- [80] Nehring R., Seeliger W. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 698, 167, (1966)
- [81] Wehrmeister, H.L. *J. Org. Chem.* 26, 2587, (1963)

- [82] Gunatillake P., Odian G., Tomalia D. *Macromolecules*, 21, 6, 1556-62, (1988)
- [83] Booth, B.L., Jidobu, K.O & Proenca M.F. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (1983)
- [84] Charette, A. & Grenon, M. *Can. J. Chem.* 79, 1694-1703 (2001)
- [85] Deutsches Patent 1 062 253 Hoechst AG (1959)
- [86] Holerca M.N. & Percec V. *J. Org. Chem.* 12257-2263 (2000)
- [87] Santry, L., Azer, S. & McClelland. *J. Am. Chem. Soc.* 110, 2909-2914, (1988)
- [88] Awad W. I., Hafez M. S. *J. Org. Chem.* 25, 1180 (1960)
- [89] Slack R., US Patent 2,786,870 (1957), Chem. Abstr. 51, 12141 (1957)
- [90] Heywood B., US Patent 2,820,041 (1958), Chem. Abstr. 52, 10180 (1958)
- [91] Tyron P. F., US Patent 2,410,318 (1946), Chem. Abstr. 41, 2076 (1947)
- [92] Huber, T., Böhme, F., Komber, H., Kronek, J. Luston, J. Voigt, D. & Voi, B. *Macromol. Chem. Phys.* 200, 126-133, (1999)
- [93] Birnbrich, P., Fischer, H., Klamann, B., & Wegemund, B. *Kunststoffe*, 83, 11, (1993)
- [94] Bruch, M., Mäder, D., Bauers, F., Loontjens, T. & Mülhaupt, R. *J. Polym Sci: Part A, Polym Chem*, 38, 1222-31, (2000)
- [95] Huber, T., Pötschke, P., Pompe, G., Häßler, R. Voi, B., Grutke, S. & Gruber, F. *Macromol. Mater. Eng.* 280/281, 33-40, (2000)
- [96] Kaya, A., Jakisch, L., Komber, H., Pompe, G., Pionteck, J., Voit, B. & Schulze, U. *Macromol.Rapid Commun*, 21, 1267-1271, (2000)
- [97] M.Hölderle, M.Bruch, R.Schäfer, R.Mühlhaupt; *Polym.Prep.*; 38; 479, (1997)
- [98] M.Hölderle, G.Bar, R.Mühlhaupt; *J.Polym.Sci., A, Polym.Chem.*; 35; 2539, (1997)
- [99] M.Hölderle, M.Bruch, H.Lüchow, W.Gronski, R.Mühlhaupt; *J.Polym.Sci., A, Polym.Chem.*; 36; 1821, (1998)
- [100] M.Hölderle, G.Bar, R.Mühlhaupt; *J.Polym.Sci., A, Polym.Chem.*; 35; 2539, (1997)
- [101] La Mantia, F., Scaffaro, R., Colletti, C., Dimitrova, T., Magagnino, P., Paci, M. & Filippi, S. *Macromol. Symp.* 176, 265-78, (2001)
- [102] Mäder, D., Kressler, J., Mülhaupt, R. *J. Appl. Polym. Sci.* 73, 1685-95, 103. Scaffaro, R., (1999) La Mantia, F., Pentchev, I., Hu, G. *Mol. Cryst. and Liq.* 336, 169-81, (1999)
- [104] Karayannidis, G. & Psalia, E. *J. Appl. Polym. Sci.* 77, 2206-11, (2000)
- [105] Lee, S. Park, O. *Polymer*, 42, 6661-8, (2001)
- [106] Bruch, M. Burgath, A., Loontjens, T. & Mülhaupt, R. *J. Polym Sci: Part A, Polym Chem*, 37, 3367-3376, (1999)
- [107] Becker, HG; Schmidt-Naake, G *J. App. Pol. Sci.* 90, 9, 2322, (2003)
- [108] Becker, HG; Schmidt-Naake, G *Chem. Ing. Tec.* 75, 7, 900, (2003)
- [109] Becker, HG; Schmidt-Naake, G *Chem. Ing. Tec.* 75, 7, 108, (2003)
- [110] Becker, HG; Schmidt-Naake, G *Chem. Ing. Tec.* 74, 12, 1686, (2002)
- [111] Becker, HG; Schmidt-Naake, G *Chem. Ing. Tec.* 25, 1, 37, (2002)
- [112] Becker, HG; Schmidt-Naake, G *Chem. Ing. Tec.* 73, 5, 514, (2001)
- [113] Persigehl, P., Jordan, R. & Nuyken, O. *Macromolecules*, 33, 6977-6981, (2000)
- [114] Ren-Hua Jin. *J. Mater.Chem.*, 14, 320-27, (2004)
- [115] Tomoki Ogoshi, Kyung-Min Kim & Yoshiki Chujo. *J. Mater. Chem.* 13, 2202-2207, (2003)
- [116] Lavengood *et al.* U.S Patent 4,713,415 (Dec 15, 1987)
- [117] Sheetz *et al.* U.S Patent 3,505,297 (Apr 7, 1970)
- [118] Koning C., Van Duin M., Pagnoulle C., Jerome R.; *Prog. Polym. Sci.*; 23, 707, (1998)
- [119] Sano, Yasuo. *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.*, 27, 2749-60, (1989)
- [120] Kobayashi, S., Miyamoto, M. *Macromolecules*, 14, 1582-84, (1981)
- [121] Goel. U.S. Patent. 4,616,662. (Sep 23, 1986)
- [122] C.I.Simionescu, M.Grigoras, E.Bicu, G.Onofrei; *Polym.Bull.*; 14; 79, (1985)
- [123] P.I.C.Guimaraes A.P.Monteiro; *Polym.Bull.*; 34; 393, (1995)
- [124] S.Xu, H.Zhao, T.Tang, L.Dong, B.Huang; *Polymer*; 40; 1537, (1999)

- [125] Höcker, H. & Keul, H. *Macromol Symp*, 157, 71-76, (2000)
- [126] Kricheldorf, H., Weegen-Schulz, B. & Jenssen, J. *Macromol, Chem., Macromol. Symp*, 60, 119-31, (1992)
- [127] Lecomte, Ph., Detrembleur, Ch., Lou, X., Mazza, M., Halleux, O. & Jérôme, R. *Macromol Symp*, 157, 47-60, (2000)
- [128] Nuyken, O., Kröner, H., Rieß, G. Oh, S. & Ingrisich, S. *Macromol Symp*, 101, 29-49, (1996)
- [129] Penczek S. *J. Polym Sci: Part A, Polym Chem*, 38, 1919-1933, (2000)
- [130] Penczek S., Duda, A., Szymanski, R. & Biela, T. *Macromol Symp*, 153, 1-15, (2000)
- [131] Penczek S. *Advances in Polymer Science*, 37, (1980)
- [132] Meerwein H. et al. *J. Prakt. Chem.* 154, 83, (1939)
- [133] Jones F. R., Presch P. H., *Chem Commun.*, 1231, (1969)
- [134] Bednared, M., Biedrori, T., Kaluzynski, K., Kubisa, P., Petrula, J. & Penczek, S. *Macromol Symp*, 157, 1-11, (2000)
- [135] Nishikubo, T., Kameyama, A., & Sasano, M. *J. Polym Sci: Part A, Polym Chem*, 32, 301-308, (1994)
- [136] Matyjaszewski, K. *Macromol, Chem., Macromol. Symp*, 60, 107-17, (1992)
- [137] Penczek, S. & Szymanski, R. *Macromol, Chem., Macromol. Symp*, 60, 65-95, (1992)
- [138] Olah G. A., Svoboda, J. J., *Synthesis*, 52, (1973)
- [139] Olah, G., Wang, Q., Xiang- Ya L., Rasul, G. & Surya, G. *Macromolecules*, 29 (6), 1856-61, (1996)
- [140] Endo, T., Sanda, F. & Choi, W. *Macromol Symp*, 157, 21-8, (2000)
- [141] Hrkach, J.S. & Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, 23, 4042-4046, (1990)
- [142] Hrkach, J.S. & Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, 25, 2070-2075, (1992)
- [143] Jonckheere, L., Goethals, E. & Du Prez, F. *e-Polymers*, 064, 1-10, (2003)
- [144] Saegusa, T., Kimura, Y., Hiroyasu, F. & Kobayashi, S. *Macromolecules*, 6(5), 657-60, (1973)
- [145] Pell A., Pilcher G.. *Trans. Faraday Soc.* 61, 71, (1965)
- [146] Ishizu, K., Ishikawa, S. & Fukutomi, T. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 23, 445-52 (1985)
- [147] Percec, V., Guhaniyog, S., Kennedy, J. Ivan, B. *Polym. Bulletin*, 8, 25-32, (1982)
- [148] Liu, Q., Konas, M., Davis, R. M. & Riffe, J. *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.*, 31, 1709- 17, (1993)
- [149] Akiyama, Y., Harada, A., Nagasaki, Y. & Katoada, K. *Macromolecules*, 33, 5841-45, (2000)
- [150] Morishima, Y., Tanaca, T. & Nozakura, S. *Polym. Bulletin*, 5, 19-24, (1981)
- [151] Dworak, A. & Schulz, R. *Macromol. Chem.* 192, 437-45, (1991)
- [152] Yilgor, I., Steckle, W., Yilgor, E., Freelin, G. & Riffle, J. *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.*, 27, 3673-90, (1989)
- [153] Cheon, S., Chang, Y., Yoon, J. Kim. C., Kwon, I. Kim, Y. & Jeong, S. *Macromolecules*, 32, 1847-52, (1999)
- [154] Goethals, E., Dubreuil, M., Wang, Y., De Witte, I., Christova, D., Verbrugghe, S., Yanul, N. Tanghe, L., Mynarczuk, G. & Du Prez, F. *Macromol Symp*, 153, 209-16, (2000)
- [155] Mais, U., Binder, W., Knaus, S. & Gruber, H. *Macromol. Chem. Phys.* 201, 2115-22, (2000)
- [156] Kurita, K., Hashimoto, S., Ishi, S., Mori, T. & Nishimura, S. *Polym. J.* 28 (8), 686-9 (1996)
- [157] Cheradme, H. Upe, T. & Gandini, A. *Macromol. Chem., Macromol Symp*. 6, 261-70, (1986)
- [158] Chang, J. *Macromolecules*, 33, 321-25, (2000)
- [159] Saegusa, T., Ikeda, H. & Fuji, H. *Polym. J.* 3 (1), 35-9 (1972)
- [160] Saegusa, T., Ikeda, H. & Fuji, H. *Polym. J.* 3 (2), 176-180 (1972)

- [161] Saegusa, T., Ikeda, H. & Fuji, H. *Polym. J.* 4 (1), 87-92 (1973)
- [162] Saegusa, T., Kobayashi, S., Akira, Y. *Macromol. Chem.*, 177, 2271-83, (1976)
- [163] Kobayashi, S., Shimizu, N. & Saegusa, T. *Polym. Bulletin*, 11, 247-51, (1984)
- [164] Miyamoto, M., Aoi, K. & Saegusa, T. *Macromolecules*, 24, 11-16, (1991)
- [165] Miyamoto, M., Aoi, K., Yamanaka, H. & Saegusa, T. *Polym. J.* 24 (4), 405-409, (1992)
- [166] Shimano, Y., Sato, K., Kobayashi, S. *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.*, 33, 2715-23, (1995)
- [167] Aoi, K., Miyamoto, M., Chujo, Y. & Saegusa, T. *Macromol Symp.* 183, 53-64, (2002)
- [168] Kobayashi, S., Shimano, Y. & Saegusa, T. *Polym. J.* 23 (11), 1307-15, (1991)
- [169] Kobayashi, S. U.S. Patent. 5,153,273. (Oct 6, 1992)
- [170] Kobayashi, S., Kaku, M. & Saegusa, T. *Macromolecules* 21, 1921-25, (1988)
- [171] Saegusa, T., Hirao, T., Ito, Y. *Macromolecules*, 8 (1), 87, (1975)
- [172] Jordan, R., West, N., Ulman, A., Yen-Ming Chou & Nuyken, O. *Macromolecules*, 34, 1606- 1611, (2001)
- [173] Hochwimmer, G., Nuyken, O. & Schubert, U. *Macromol. Rapid. Commun*, 19, 309-13, (1998)
- [174] Weberskirch, R., Hettich, R., Nuyken, D & Voit, B. *Macromol. Chem. Phys*, 200, 863-873, (1999)
- [175] Wieland, P., Stoeckel, N. & Nuyken, O. *J Macromol. Sci.* 40 (1), 11-9 (2003)
- [176] Groß, A., Maier, G. & Nuyken, O. *Macromol. Chem. Phys.* 197, 2811-26, (1996)
- [177] Nuyken O., Rueda-Sanchez, J. & Voit, B. *Polym. Bulletin*, 38, 657-64, (1997)
- [178] Nuyken O., Rueda-Sanchez, J. & Voit, B. *Macromol. Rapid. Commun.* 18, 125-31, (1997)
- [179] Nuyken O., Maier G., Groß A. *Macromol. Chem. Phys.* 197, 83-95 (1996)
- [180] Zarka, MT; Nuyken, O; Weberskirch, RF. *Macrom. Rap. Comm.* 25, 8, 858, (2004)
- [181] Zarka, MT; Nuyken, O; Weberskirch, R. *Chemistry.* 9, 14, 3228, (2003)
- [182] Kotre, T; Nuyken, O; Weberskirch, R. *Macrom. Rap. Comm.* 23, 15, 871, (2002)
- [183] Nuyken, O; Persigehl, P; Weberskirch, R. *Macrom. Symp.*, 177, 163, (2002)
- [184] Naumann, CA; Nuyken, O; Frank, CW. *Langmuir*, 17, 9, 2801, (2001)
- [185] Wurlitzer, A; Nuyken, O; Cevc, G; Losche, M. *Macromolecules*, 34, 5, 1334, (2001)
- [186] Schubert, US; Nuyken, O; Hochwimmer, G. *Desig. Mon. And Polym.*, 3, 3, 245, (2000)
- [187] Persigehl, P; Jordan, R; Nuyken, O. *Macromolecules*, 33, 19, 6977, (2000)
- [188] Weberskirch, R; Preuschen, J; Spiess, HW; Nuyken, O. *Macrom. Chem. Phys.*, 201, 10, 995, (2000)
- [189] Baumert, M; Zimmermann, J; Scherble, J; Mulhaupt, R; Kressler, J. *Macromolecules*, 32, 8, 2403, (1999)
- [190] Baumert, M; Zimmermann, J; Scherble, J; Mulhaupt, R; Kressler, J. *Macromolecules*, 32, 8, 2503, (1999)
- [191] Lach, C; Hanselmann, R; Frey, H; Mulhaupt, R. *Macrom. Rap. Comm.*, 19, 9, 461, (1998)
- [192] Baumert, M; Zimmermann, J; Mulhaupt, R. *Abst. Am. Chem. Soc.*, 216, Part 2, U811, (1998)
- [193] Schafer, R; Holderle, M; Mulhaupt, R. *Polymer*, 39, 1259, (1998)
- [194] Worner, C; Muller, P; Mulhaupt, R. *Polymer*, 39, 3, 611, (1998)
- [195] Culbertson, BM. *Prog. Pol. Sci.*, 26, 4, 577, (2001)
- [196] Culbertson, BM; Tong, YH; Schricker, SR. *Pol. Adv. Tech.*, 11, 1, 9, (2000)
- [197] Culbertson, BM; Tong, YH; Xue, YP. *J. Macrom. Sci.*, A35, 10, 1651, (1998)
- [198] Rasoul, HA; Obuchowski, DB; Culbertson, WM; Trumbo, DL. *Abst. Am. Chem. Soc.*, 213, Part 2, 509, (1997)
- [199] Culbertson, BM; Xue, YP. *J. Macrom. Sci.*, A33, 11, 1601, (1996)
- [200] Culbertson, BN; Xue, Y. *Abst. Am. Chem. Soc.*, 212, Part 2, 94, (1996)
- [201] Balogh, L., Samuelson, L., Alva, S. & Blumstein, A. *Macromol Symp.* 29, 4180-4186, (1996)

- [202] Ivan, B. *Polym. Bulletin*, 20, 365-372, (1988)
- [203] Archel, L. & Varshney, S. *Macromolecules*, 31, 6348-55, (1998)
- [204] Roovers, J. & Graessley, W. *Macromolecules*, 14, 766-73, (1981)
- [205] Vlassopoulos, D., Fytas, G., Loppinet, B., Isel, F., Lutz, P. & Benoit, H. *Macromolecules*, 33, 5960-69, (2000)
- [206] Tsukahara, Y., Namba, S., Iwasa, J., Nakano, Y., Kaeriyama, K. & Takahashi, M. *Macromolecules*, 34, 2624-29, (2001)
- [207] Wintermantel, M., Gerke, M. Fischer, K. & Schmid, M. *Macromolecules*, 29, 978-83 (1996)
- [208] Bailly, C. & Stephane, V. *J. Rheol.* 47 (4), 821-827, (2003)
- [209] Lohse, D., Milner, S., Fetter, J. & Xenidou, M. *Macromolecules*, 35, 3066-75, (2002)
- [210] Houli, S., Iatrou, H., Hadjichristidis, N. & Vlassopoulos, D. *Macromolecules*, 35, 6592-97, (2002)
- [211] Roovers, J. & Toporowski, P. *Macromolecules*, 20, 2300-6, (1987)
- [212] Daniels, D., McLeish, T., Crosby, B., Young, R. & Fernyhough, C. *Macromolecules*, 34, 7025-33, (2001)
- [213] Namba, S., Tsukahara, Y., Kaeriyama, K., Okamoto, K. & Takahashi, M. *Polymer*, 41, 5165-171, (2000)
- [214] Tsukahara, Y., Namba, S., Iwasa, J., Nakano, Y., Kaeriyama, K. & Takahashi, M. *Macromolecules*, 34, 2624-29, (2001)
- [215] Matyjaszewski, K.; Davis, K. A. *Advances in Polymer Science* (159) (2002)
- [216] Börner H. G., Beers K., Matyjaszewski, *Macromolecules*, 34, 4375 (2001).
- [217] Hawker C. J., *Angew. Chem.*, 107, 1623 (1995)
- [218] Böhme K., Synthese von Block- und Kammpolymeren durch Nutzung funktionalisierter Methacrylate. Promotionsarbeit. TU-Clausthal (2003)
- [219] Desai A., Atkinson N., Rivera F., Hawker C.J. *J. Polym. Sci. Part A*, 38, 1033 (2000)
- [220] Bartsch A., Synthese von Block-, Gradienten- und Kammpolymeren durch N-Oxyl kontrollierte radikalische Polymerisation. Promotionsarbeit. TU-Clausthal (2003)
- [221] Huitric, J., Médéric, P., Moan, M. & Jarin, J. *Polymer*, 39 (20) 4849- 56, (1998)
- [222] Vocke, Anttila, U., Seppälä, J. *J. Appl. Polym. Sci.* 72, 1443-50 (1999)
- [223] Maeda, S., Kurachi, K., Matsuda, S. & Isobe, N. *J. Soc. Rheol. Japan.* 30, 55-57, (2002)
- [224] Hu, G., Li, H. & Feng, L. *Macromolecules*, 35 (22), 8247-50, (2002)
- [225] Hietaoja, P., Heino, M., Vainio, T., Seppälä, *Polym. Bulletin*, 37, 353-9, (1996)
- [226] Majumdar, B., Keskkula, H., & Paul, R. *Polymer*, 35 (20), 4263-79, (1994)
- [227] Kitayama, N., Kesskula, H. & Paul, D. *Polymer*, 42, 3751-59, (2001)
- [228] Takeda, Y. & Paul, D. *J. Polym. Sci. Part.: B: Polm. Chem.*, 30, 1273-84, (1992)
- [229] Triacca, V. J., Ziaee, S., Barlow, J. Keskkula, H. & Paul, R. *Polymer*, 32 (8), 1401-13, (1991)
- [230] Evstatiev, M., Schultz, J., Petrovich, S., Georgiev, G., Fakirov, S. & Friedrich, K. *J. Appl. Polym. Sci.* 67, 723-37, (1998)
- [231] Xie, X., Tjong, C. & Li, K. *J. Appl. Polym. Sci.* 77, 1975-88 (2000)
- [232] Kressier, J., Kammer, H. & Klostermann, K. *Polym. Bulletin*, 15, 113-19, (1986)
- [233] Orr, C.A., Cernohous, J., Gueyan, P., Hirao, A., Jeon, H. & Macosko, C. *Polymer*, 42, 8171-78, (2001)
- [234] Pathak, J., Colby, R., Kamath, S., Kumar, S. & Stadler, R. *Macromolecules*, 31, 8988-997, (1998)
- [235] Weis, C., Leukel, J., Borkenstein, K., Maier, D., Gronski, W., Friedrich, C. & Honerkamp, J. *Polym. Bulletin*, 40, 235-41, (1998)
- [236] Wildes, G., Keskkula, H. & Paul, D. *Polymer*, 40, 5609-21, (1999)
- [237] Lee, S. & Park, O. *J. Appl. Polym. Sci.* 77, 1338-47 (2000)
- [238] Zhou, L., Wang, X., Lin, Y., Yang, J. & Wu, Q. *J. Appl. Polym. Sci.* 90, 916-924, (2003)
- [239] Baker, W. & Saleem, M. *Polym. Eng. and Sci.* 27 (20), 1634-41, (1987)

- [240] Saleem, M. & Baker, W. *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 655-78, (1990)
- [241] Sugimoto, M., Tanaha, T., Masubuchi, Y., Takimoto, J. & Koyama, K. *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, 1493-500, (1999)
- [242] Pesneau, I., Champagne, M., Gendron, R. & Huneault, M. *J. of Cellular Plastics*, 38, 421-440, (2002)
- [243] Mantovani, G., Bresciani, L., Hage, H. & Pessan, L. *Macromol. Symp.* 176, 167-80, (2001)
- [244] Pagnoulle, C. & Jerome, R. *Polymer*, 42, 1893-906, (2001)
- [245] Fourmaux, V., Brulet, A., Cotton, J., Martinoty, P., Keller, P. & Boue, F. *Macromolecules*, 31, 7445-52, (1998)
- [246] Vega, J., Aguilar, M., Peon, J., Pastor, D. & Martinez, J. *e – Polymers*, 46, 1-24, (2002)
- [247] Gleinser, W., Braun, H., Friedich, Chr. & Cantow, H. *Polymer*, 35 (1), 128-135, (1994)
- [248] Iza, M., Bousmina, M. & Jerome, R. *Rheol. Acta*, 40, 10-22, (2001)
- [249] Schappacher, M., Billaud, C., Paulo, C. & Deffieux, A. *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 2377-86, (1999)
- [250] Stepanyan, R., Subbotin, A. & Brinke, G. *Macromolecules*, 35, 5640-8, (2002)
- [251] Garcia, C., Srinivas, S., Lohse, D. & Brant, P. *Macromolecules*, 34 (10), 3116-7, (2001)
- [252] Gell, C., Graessley, W., Efstratiadis, V., Pitsikalis, M., & Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 35, 1943-54, (1997)
- [253] J. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers" 2nd edition, Wiley J. New York, (1970)
- [254] H. G. Becker, "Reaktionen an Polymeren mit Nitrilgruppen in der Seitenkette" Promotionsarbeit. TU-Clausthal. (2002)
- [255] J. Josseland, A. Forestiere, P. Giuliani, B. Sillion, M. Lauro, A. Guyot, Q. *Pham. Eur. Polym. J.*, 17, 593, (1981)
- [256] N.Grassie, R. McGuchan, *Eur. Polym. J.*, 7, 1091, (1971)
- [257] N.Grassie, R. McGuchan, *Eur. Polym. J.*, 6, 1277, (1970)
- [258] R. Greenhalgh, R. Heggie, M. Weinberger. *Canadian J. Chem.*, 41, 1662, (1963)
- [259] P. Rangarajan, J. Yang, V. Bhandu, D. Godshall, J. Mcgrath, G. Wilkes, D. Baird, *J. Appl. Pol. Sci.*, 85, 69, (2002)
- [260] Fry, E.M. *J. Org. Chem.* 15,802, (1950)
- [261] S. Kobayashi. "Catalysis in Precision Polymerisation". Wiley England. Seite 399, (1997)
- [262] J. Brandup. „Polymer Handbook“. Wiley New York. (1989)
- [263] Aoi, K., Suzuki, H. & Okada, M. *Macromolecules*, 25, 7073-75, (1992)
- [264] C. Atkins. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1563, (1941)
- [265] Morkovnic A. S. *J. Gen. Chem. USSR.* 52, 8, (1982)
- [266] S. Heilmann, J. Rasmussen, L. Krepski. *J. Pol. Sci. A.*, 39, 3655, (2001)
- [267] F. Chen, K. Kuroda, N. Benoiton, *Synthesis*, Mar., 230, (1979)
- [268] M. Miyamoto, Y. Itoh, R. Kanayama. *Pol. Journal.* 29, 10, 854 (1997)
- [269] H. G. Elias, Makromoleküle, Wiley-VCH, (1999)
- [270] A. De Laca. Diplomarbeit. TU-Clausthal. (2004)
- [271] H. Braun. Untersuchung an Polychloroprenblends. Promotionsarbeit. TU-Clausthal. (1999)
- [272] P. Canizares, A. Perez, R. Camarillo. *Desalination.* 144, 279, (2002.)
- [273] G. Zakrzewska-Trznadel. *J. Membran Sci.* 225, 25, (2003)
- [274] J. Barron-Zambrano, S. Laborie. *J. Membran Sci.* 229, 179, (2004)
- [275] A. El Aneed, *J. Controlled Release.*, 94, 1, 1, (2004)
- [276] US 5.262.317, E.I. Du Pont de Nemours, J. Howard, (1993)
- [277] BP 901.039, E. I. Du Pont de Nemours, (1958)
- [278] H. Petersen. "Struturally Modified Polyethylenimines and their Interpolyelectrolyte Complexes with DNA as Non-Viral Gene Delivery Systems" Promotionsarbeit. Philipps-Universität Marburg. (2002)
- [279] F. Herman "Encyclopedia of polymer science and technology". Vol. 15. (1976)

- [280] Einzmann, M., Binder, W. *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.*, 39, 2821-31, (2001)
- [281] M. Pacheco, Schmidt-Naake G. *Chem. Ing. Tech.* 76, 122, (2004)
- [282] M. Böhme, “Synthese und Charakterisierung von Protonenaustauschmembranen durch strahlungsinduziertes Pfropfen auf Basis von Sulfon-, Phosphor- und Phosphonsäure“ Promotionsarbeit. TU-Clausthal, (2005)
- [283] F. Rehfeldt, M. Tanaka, *Langmuir*, 18, 4908, (2002)
- [284] R. Jordan, A. Ulman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 120, 2, 243, (1998)
- [285] P. Ritaparna, R. Schmidt, D. Dyer, *Langmuir*, 18, 23, 8719, (2002)
- [286] V. Osborne, D. Jones, W. Huck, *Chem. Commun.*, 1838, (2002)
- [287] G. Boven, R. Folkersma, G. Challa, A. Schouten, *Polym. Commun.*, 32, 2, (1991)

8 Anhang

Abschnitt 4.1

8.1 Eingesetzte Copolymere bei den Reaktionen mit o-AP und AEPD

Vers. AC	Copolymer	Ansatz		Copolymer-Zusammensetzung				Mn	Pd
		Com. %	AN %	Ma.%Com.	Ma.%AN	mol%Com.	Mol%AN		
7	MMA/AN	10	90	36	64	23	77	21575	1.69
4	MMA/AN	30	70	64	36	49	51		
8	MMA/AN	30	70	60	40	44	56		
2	MMA/AN	50	50	77	23	64	36		
5	MMA/AN	70	30	86	15	76	24		
6	MMA/AN	90	10	95	5	91	9		
13	BuMA/AN	10	90	33	67	16	84	35249	1.77
11	BuMA/AN	30	70	72	28	49	51		
1	BuMA/AN	50	50	82	18	62	38		
3	BuMA/AN	50	50	80	20	60	40		
9	BuMA/AN	70	30	90	10	78	22		
10	BuMA/AN	90	10	97	3	93	8		
15	NVC/AN	10	90	12	88	4	96	63586	2.29
16	NVC/AN	30	70	44	56	18	82		
14	NVC/AN	50	50	53	47	24	76		
17	NVC/AN	70	30	67	33	36	64		
18	NVC/AN	90	10	74	26	43	57	69825	2.45
19	S/AN	85	15	87	13	77	29	31416	1.68
20	S/AN	96	4	96	4	92	8	26066	1.66
V409	S/AN	20	80	74	26	59	41		
V410	S/AN	25	75	65	35	51	49		
V408	S/AN	10	90	55	45	39	61		
V407	S/AN	5	95	50	50	34	66		

* Die Proben V407-408-409-410 wurden von der Arbeit von W. Kultscher genommen.

8.2 Erhaltene Umsätze der Nitrilgruppen für die verschiedenen Copolymere bei der Umsetzung mit o-AP

Versuchs- nummer	Copolymer	mol%AN	E.A	¹ H NMR	FTIR	mol% Oxa. (nach FTIR)
AC7-4	MMA/AN	77	unlös.	unlös.	unlös.	40 25 10
AC8-4	MMA/AN	56	-	54	71	
AC2-4	MMA/AN	36	-	45	70	
AC5-4	MMA/AN	24	-	21	41	
AC6-4	MMA/AN	9	-	n.b.	n.b.	
AC13-3	BuMA/AN	84	unlös.	unlös.	unlös.	18 9 3
AC11-3	BuMA/AN	51	-	30	36	
AC3-3	BuMA/AN	40	-	25	23	
AC9-3	BuMA/AN	22	-	15	12	
AC10-3	BuMA/AN	7	-	n.b.	n.b.	
AC15-4	NVC/AN	96	unlös.	unlös.	unlös.	27 20
AC16-4	NVC/AN	82	unlös.	unlös.	unlös.	
AC14-4	NVC/AN	76	56	-	35	
AC17-4	NVC/AN	64	43	-	32	

Vorsetzung

Versuchs- nummer	Copolymer	mol%AN	E.A	¹H NMR	FTIR	mol% Oxa. (nach FTIR)
AC18-4	NVC/AN	57	28	-	18	10
ACV407-1	S/AN	66	68	-	61	40
ACV408-1	S/AN	62	40	-	44	27
ACV410-1	S/AN	49	30	-	21	10
ACV409-1	S/AN	42	37	-	28	12
AC-SAN	S/AN	38			27	10
AC19-5	S/AN	23	30	-	24	6
AC20-5	S/AN	8	0	-	n.b.	

**8.3 Erhaltene Umsätze der Nitrilgruppen für MMA/AN Copolymere nach
verschiedenen Reaktionszeiten**

Versuchs- nummer	Reaktions- Zeit (Std.)	mol% AN	¹H-NMR	FTIR	mol% Oxa. (nach FTIR)
AC-06-1	3	9	n.b.	n.b.	
AC-06-2	6	9	n.b.	n.b.	
AC-06-3	12	9	n.b.	n.b.	
AC-06-4	24	9	n.b.	n.b.	
AC-05-1	3	24	15	25	6
AC-05-2	6	24	22	35	8
AC-05-3	12	24	30	38	9
AC-05-4	24	24	21	41	10
AC-02-1	3	36	15	48	17
AC-02-2	6	36	22	56	20
AC-02-3	12	36	30	54	19
AC-02-4	24	36	45	70	25
AC-08-1	3	56	15	63	35
AC-08-2	6	56	31	70	39
AC-08-3	12	56	30	73	41
AC-08-4	24	56	54	71	40
AC-07-1	3	77	unlös.	unlös.	
AC-07-2	6	77	unlös.	unlös.	
AC-07-3	12	77	unlös.	unlös.	
AC-07-4	24	77	unlös.	unlös.	

8.4 Umsätze für die Reaktionen mit verschiedenen Säuren

Versuchsnummer	Säure	Modifikat	Umsatz%
AC59-1	HCl	AEPD	74
AC60-1	HCl	o-AP	30
AC59-2	Essigsäure	AEPD	78
AC60-2	Essigsäure	o-AP	14
AC65	Chloressigsäure	AEPD	71
AC66	Chloressigsäure	o-AP	44
AC67	Trichloressigsäure	AEPD	93
AC68	Trichloressigsäure	o-AP	33
AC92	Benzoessäure	AEPD	17
AC61	Stearinsäure	AEPD	11
AC93	p-Toluolsulfonsäure	AEPD	17

8.5 Reaktionen mit Acryl- und Methacrylsäure

Probe	Polymer	Zeit (min)	Additiv	Säure (mL)	Kat.	% O Produkt	% O Edukt	Pfropf- grad (%)	Tg (°C)
AC-									
108-1	SAN	15	A. S.	2	-	5,1	4,3	2	109
108-2	SAN	30	A. S.	2	-	5,5	4,3	3	110
108-3	SAN	45	A. S.	2	-	4,4	4,3	0	108
108-4	SAN	60	A. S.	2	-	7,1	4,3	8	-
111-1	SAN	15	M. S.	2	-	6,6	4,3	6	104
111-2	SAN	30	M. S.	2	-	6,1	4,3	5	107
111-3	SAN	45	M. S.	2	-	5,0	4,3	2	108
111-4	SAN	60	M. S.	2	-	6,9	4,3	7	111
114-1	SAN	15	A. S.	2	H ₂ SO ₄	12,5	4,3	26	100
114-2	SAN	30	A. S.	2	H ₂ SO ₄	15,1	4,3	37	121
114-3	SAN	45	A. S.	2	H ₂ SO ₄	20,3	4,3	67	98
114-4	SAN	60	A. S.	2	H ₂ SO ₄	18,5	4,3	56	64
116-1	SAN	15	M. S.	2	H ₂ SO ₄	11,9	4,3	25	-
116-2	SAN	30	M. S.	2	H ₂ SO ₄	13,1	4,3	30	-
116-3	SAN	45	M. S.	2	H ₂ SO ₄	20,3	4,3	74	90
116-4	SAN	60	M. S.	2	H ₂ SO ₄	23,4	4,3	103	85
117-1	ABS	15	A. S.	5	H ₂ SO ₄	12,5	6,8	18	94
117-2	ABS	30	A. S.	5	H ₂ SO ₄	10,3	6,8	10	100
117-3	ABS	45	A. S.	5	H ₂ SO ₄	15,4	6,8	30	85
117-4	ABS	60	A. S.	5	H ₂ SO ₄	27,8	6,8	130	82
118-1	ABS	15	A. S.	5	I. A.	10,9	6,8	12	102
118-2	ABS	30	A. S.	5	I. A.	24,3	6,8	89	91
118-3	ABS	45	A. S.	5	I. A.	21,3	6,8	64	85
118-4	ABS	60	A. S.	5	I. A.	16,8	6,8	37	95
119-1	ABS	15	A. S.	5	I. A.	8,4	6,8	4	108
119-2	ABS	30	A. S.	5	I. A.	15,3	6,8	30	90
119-3	ABS	45	A. S.	5	I. A.	8,5	6,8	5	100
119-4	ABS	60	A. S.	5	I. A.	20,2	6,8	56	87
121-1	Epocros	15	A. S.	5	I. A.	3,3	0,6	7	112
121-2	Epocros	30	A. S.	5	I. A.	8,6	0,6	23	93
121-3	Epocros	45	A. S.	5	I. A.	7,3	0,6	18	100
121-4	Epocros	60	A. S.	5	I. A.	7,2	0,6	18	95

A. S.: Acrylsäure, M. S.: Methacrylsäure, I. A.: Ionenaustauscher

Abschnitt 4.2

8.6 Pfcopolymerisation von 2-Methyl-2-oxazolin auf einem SAN-Makroinitiator

Proben	T (h)	% Oxazolin in Ansatz	N (Gew.-%) in Produkt	Pfcopfgrad (%)
Edukt	0	0	4,9	0
AC 159-1	1	Masse	7,1	23
AC 159-2	3	Masse	6,5	16
AC 159-3	6	Masse	7,1	23
AC 159-4	12	Masse	8,1	38
AC 159-5	24	Masse	10,4	89
AC 178-1	1	80	7,1	23
AC 178-2	6	80	7,2	25
AC 178-3	12	80	7,9	35
AC 178-4	24	80	10,2	83
AC 160-1	1	50	6,3	14
AC 160-2	3	50	7,1	23
AC 160-3	6	50	8,1	38
AC 160-4	12	50	11,3	123
AC 160-5	24	50	12,1	166
AC 161-1	1	25	5,5	6
AC 161-3	6	25	8,1	38
AC 161-4	12	25	10,7	102
AC-161-5	24	25	11,1	117
AC 162-1	1	10	5,3	3
AC 162-2	3	10	5,5	5
AC 162-3	6	10	6,2	13
AC 162-4	12	10	8,6	47
AC 162-5	24	10	8,5	46

8.7 Vergleich von verschiedenen gefropften Acrylnitril-Copolymeren und von verschiedenen Oxazolinmonomeren

Versuchs- nummer	Comonomere	Oxazolin	Oxazolin- gehalt in Copolymer (mmol/g)	Oxazolinium- gehalt (mmol/g)	Pfcopfgrad (%)
AC151	Styrol	2-Phenyl	0,32	0,26	50
AC152	Styrol	2-Methyl	0,32	0,26	75
AC153	Styrol	2-Ethyl	0,32	0,26	74
AC154	Styrol/Acrylnitril	2-Methyl	1,35	0,68	131
AC157	Butadien/Acrylnitril	2-Phenyl	2,71	0,95	32
AC158	Butadien/Acrylnitril	2-Methyl	2,71	0,95	55
AC250-3	Methylmethacrylat/ Acrylnitril	2-Ethyl	1,38	0,69	115

8.8 Pfcopcopolymerisation von 2-Ethyl-2-oxazolin auf MMA-Makroinitiatoren

Proben	t (h)	Methyltriflat Äqv.	Oxazolin mol%	N (Gew.-%) in Edukt	N (Gew.-%) in Produkt	Pfropfgrad (%)	Tg (°C)
AC-262-1	6	1	12,5	3,6	9,5	7	41
AC-262-2	12	1	12,5	3,6	7,4	8	108
AC-262-3	24	1	12,5	3,6	8,4	6	60
AC-263-1	6	2	12,5	3,5	11,1	8	46
AC-263-2	12	2	12,5	3,5	11,7	13	47
AC-263-3	24	2	12,5	3,5	11,9	10	55
AC-248-1	3	3	5,1	1,5	13,2	55	54
AC-248-2	6	3	5,1	1,5	13	41	55
AC-248-3	12	3	5,1	1,5	13,3	48	56
AC-249-1	3	3	12,5	3,8	4,5	60	71
AC-249-2	6	3	12,5	3,8	4,6	65	69
AC-249-3	12	3	12,5	3,8	4,3	66	76
AC-250-1	6	3	18,0	5,2	4,5	74	68
AC-250-2	12	3	18,0	5,2	5,1	77	60
AC-250-3	24	3	18,0	5,2	4,8	75	57

Abchnitt 4.4

8.9 Chemische Eigenschaften der Pfcopcopolymere für die rheologische Analyse

Versuchs- Name	Polymerisa- tionszeit (Std.)	Pfropf- grad (%)	Monomer- einheiten zw. Seitenketten	Seitenketten pro Hauptkette	Mittlere Pfropflänge (Monomer- Einheiten)	Rheolog. Gruppe
AC218-1	6	10,6	24	40	2,8	I
AC218-2	12	10,0	24	40	2,6	I
AC218-3	24	21,9	24	40	6,6	II
AC218-4	36	41,4	24	40	16,6	III
AC218-5	48	51,1	24	40	24,6	III
AC224-1	6	9,3	18	53	1,8	II
AC224-2	12	10,0	18	53	2,0	II
AC224-3	24	24,9	18	53	5,9	III
AC224-4	36	60,2	18	53	27,0	III
AC224-5	48	71,1	18	53	43,9	III
AC226-1	6	19,2	10	93	2,4	III
AC226-2	12	22,4	10	93	2,9	III
AC226-3	24	62,0	10	93	16,6	III
AC226-4	36	72,8	10	93	27,2	IV
AC226-5	48	73,7	10	93	28,4	IV

8.10 Aktivierungsenergien der fünfzehn Pfropfcopolymeren

Probe	Tref (°C)	Ea (J/mol)
AC218-1	90	3,36E+05
AC218-2	90	3,07E+05
AC218-3	90	1,11E+05
AC218-4	90	1,97E+05
AC218-5	90	1,61E+05
AC226-1	90	2,06E+05
AC226-2	90	2,16E+05
AC226-3	90	1,67E+05
AC226-4	90	2,13E+05
AC226-5	90	1,97E+05
AC224-1	90	2,36E+05
AC224-2	90	2,32E+05
AC224-3	90	2,13E+05
AC224-4	90	1,85E+05
AC224-5	90	1,93E+05

8.11 Nullviskositäten der G-Oxa-Pfropfcopolymere der erste Serie

Probe	T (°C)	a	b	h0 (Pas)
AC218-1	90	1	1	8,46E+07
	100	0,036	0,803	1,03E+07
	110	1,28E-03	0,367	
	120	1,13E-04	0,2641	
	130	1,74E-05	0,2329	
AC218-2	90	1,00E+00	1	3,39E+07
	100	4,96E-02	0,8679	6,04E+06
	110	2,65E-03	0,4817	
	120	2,73E-04	0,3155	
	130	4,50E-05	0,2646	
AC218-3	90	1,00E+00	1	7,54E+06
	100	7,37E-02	0,723	
	110	8,39E-03	0,5872	
	120	1,45E-03	0,5508	
	130	2,97E-04	0,5669	1,41E+06
AC218-4	90	1,00E+00	1	
	100	1,12E-01	0,695	
	110	1,89E-02	0,6807	
	120	4,38E-03	0,7351	
	130	1,14E-03	0,7398	4,06E+05
AC218-5	90	1,00E+00	1	2,34E+06
	100	1,02E-01	0,89	
	110	2,04E-02	1,1684	
	120	6,93E-03	1,865	
	130	5,44E-03	2,3329	

8.12 Nullviskositäten der G-Oxa Pfropfcopolymere der zweiten und dritten Serie

Probe	T (°C)	a	b	h0 (Pas)
224-1	90	1,00E+00	1	1,12E+07
	100	7,02E-02	0,6858	
	110	7,31E-03	0,6964	
	120	1,41E-03	0,7998	
	130	4,30E-03	0,9094	
224-2	90	1,00E+00	1	4,92E+06
	100	6,87E-02	0,682	
	110	8,62E-03	0,5847	
	120	1,75E-03	0,6042	
	130	4,62E-04	0,6199	
224-3	90	1,00E+00	1	2,50E+09 1,11E+06
	100	9,82E-02	0,7854	
	110	1,50E-02	0,8199	
	120	3,32E-03	0,8745	
	130	8,63E-04	0,8559	
224-4	89	1,00E+00	1	1,50E+06 1,26E+05
	100	2,04E-01	0,9899	
	110	4,36E-02	1,1088	
	120	1,31E-02	1,339	
	130	1,86E-03	1,0159	
224-5	90	1,00E+00	1	4,69E+05 1,89E+05 8,64E+04
	100	9,87E-02	0,7205	
	110	1,80E-02	0,7116	
	120	5,16E-03	0,998	
	130	1,57E-03	1,341	

Probe	T (°C)	a	b	h0 (Pas)
226-1	90	1,00E+00	1	1,44E+06 3,90E+05
	100	1,07E-01	0,7167	
	110	1,60E-02	0,5683	
	120	3,80E-02	0,5304	
	130	1,10E-03	0,5146	
226-2	90	1,00E+00	1	1,15E+07 3,06E+05 9,16E+04
	100	1,30E-01	0,6463	
	110	2,37E-02	0,5507	
	120	5,37E-03	0,4974	
	130	1,62E-03	0,4864	
226-3	90	1,00E+00	1	1,55E+06 6,65E+05 1,98E+05 2,66E+04
	100	1,75E-01	0,9514	
	110	3,80E-02	1,0082	
	120	1,24E-02	1,1439	
	130	3,96E-03	1,17	
226-4	90	1,00E+00	1	5,51E+06 2,21E+06 2,72E+05 8,61E+04 2,62E+04
	100	2,57E-01	1,2767	
	110	4,15E-02	1,2605	
	120	8,65E-03	1,3257	
	130	8,08E-04	0,7148	
226-5	90	1,00E+00	1	2,33E+06 2,89E+05 9,07E+04 3,54E+04
	100	1,90E-01	1,0388	
	110	3,28E-02	1,0141	
	120	6,58E-03	0,9889	
	130	1,63E-03	0,9636	

Abschnitt 4.5

8.13 Aktivierungsenergien der SAN/G-Oxa Blends bei einer Referenztemperatur von

90 °C

Probe	Pfropfcopolymer	%SAN	Ea(J/mol)
O1	AC226-3	25	1,79E+05
O2	AC226-3	50	2,31E+05
O3	AC226-3	75	2,13E+05
O4	AC224-3	25	3,03E+05
O5	AC224-3	50	
O6	AC224-3	75	
O7	AC218-3	50	2,27E+05
O8	AC218-3	75	2,15E+05
O9	AC218-3	25	
O10	AC226-4	50	2,14E+05
O11	AC226-4	75	2,38E+05
O12	AC226-4	25	1,93E+05
O13	AC226-4	50	2,05E+05
O14	AC226-4	75	2,13E+05
O15	AC218-4	25	2,43E+05
O16	AC218-4	50	10-,8981E5
O17	AC218-4	75	1,48E+05

8.14 Aktivierungsenergien der SAN/G-Oxa Blends bei einer Referenztemperatur von

125 °C

Probe	Pfropfcopolymer	%SAN	Ea(J/mol)
O1	AC226-3	25	2,28E+05
O2	AC226-3	50	2,22E+05
O3	AC226-3	75	2,24E+05
O4	AC224-3	25	
O5	AC224-3	50	
O6	AC224-3	75	
O7	AC218-3	50	1,86E+05
O8	AC218-3	75	2,26E+05
O9	AC218-3	25	
O10	AC226-4	50	1,45E+05
O11	AC226-4	75	2,04E+05
O12	AC226-4	25	2,00E+05
O13	AC226-4	50	1,74E+05
O14	AC226-4	75	2,53E+05
O15	AC218-4	25	1,22E+05
O16	AC218-4	50	
O17	AC218-4	75	3,10E+05

9. Abkürzungsverzeichnis

τ	Schubspannung
σ	Dehnung
ω	Scherrate, Frequenz
η, η^*	Viskosität, komplexe Viskosität
γ, γ°	Scherung, Schergeschwindigkeit
η_0	Nullscherviskosität
AE	2-Aminoethanol
ABS	Poly(butadien-g-poly(styrol-co-acrylnitril))
AEPD	2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol
AFM	Atomic Force Microscopy
AIBN	α, α' -Azobisisobutyronitril
AMP	2-Amino-2-methyl-1-propanol
AN	Acrylnitril
aT	horizontaler Temperaturverschiebungsfaktor
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerisation
bT	vertikaler Temperaturverschiebungsfaktor
BUMA	Butylmethacrylat
DBTO	Dibutylzinnoxid
DMAc	Dimethyl Acetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
dyn/cm ²	Einheit für Schubmodule (= 0,1 Pa)
E	Elastizitätsmodul
EA	Elementaranalyse
EDA	Ethylendiamin
FTIR	Fourier Transform Infrared (Spektroskopie)
G, G [*]	Schubmodul, komplexer Schubmodul
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
G-Oxa	Poly(2-ethyl-2-oxazolin-g-styrol-co-acrylnitril)
GPC	Gelpermeationschromatographie
Kp	Siedepunkt

KROP	Kationische Ringöffnungspolymerisation
Lsg.	Lösung
Lsgm.	Lösungsmittel
Ma%	Massenprozent
MMA	Methylmethacrylat
Mol%	Molprozent
MSA	Maleinsäureanhydrid
NMP	N-Methylpyrrolidon
NMR	Kernresonanz (-Spektroskopie)
NVC	N-Vinylcarbazol
oAP	o-Aminophenol
PA, PA-6	Poly(amid), Poly(amid)-6
Pa	Pascal
PAN	Polyacrylnitril
PBT	Poly(butylenterephthalat)
PC	Poly(4',4'-isopropylidendiphenylcarbonat)
PE	Poly(ethylen)
PET	Poly(ethylenterephthalat)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
Poise	Einheit für Viskosität (= 0,1 Pa*s)
PP	Poly(propylen)
PS	Poly(styrol)
PVC	Poly(vinylchlorid)
rad/s	Einheit für die Frequenz (= $(1/2\pi)*1/s$)
S/AN	Poly(styrol-co-acrylnitril)
S/MSA	Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid)
SBR	Styrene-Butadiene-Rubber
T	Temperatur
tan δ	Verlustfaktor
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl
Tg	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrie (dynamisch)
THF	Tetrahydrofuran
TR	Referenztemperatur (der Masterkurven)